

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035710 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 19/44,
19/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010680

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2003 (25.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 47 986.0 15. Oktober 2002 (15.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MANABE, Atsu-
taka [JP/DE]; Im freiacker 14, 64625 Bensheim (DE).
HEYWANG, Ulrich [DE/DE]; Zimmermannweg 7,
64298 Darmstadt (DE). PAULUTH, Detlef [DE/DE];
Königsberger Strasse 17, 64372 Ober-Ramstadt (DE).

HECKMEIER, Michael [DE/DE]; Gutenbergstrasse
7, 69502 Hemsbach (DE). KIRSCH, Peer [DE/DE];
Beethovenring 28, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE).
MONTENEGRO, Elvira [ES/DE]; Carl-Benz-Strasse
10-3, 69514 Laudenbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

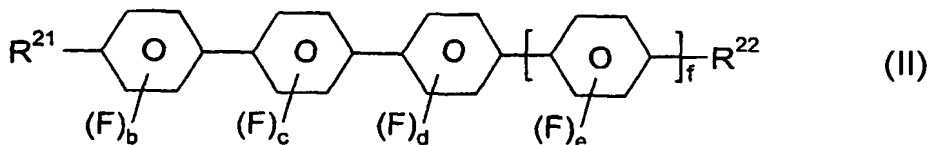
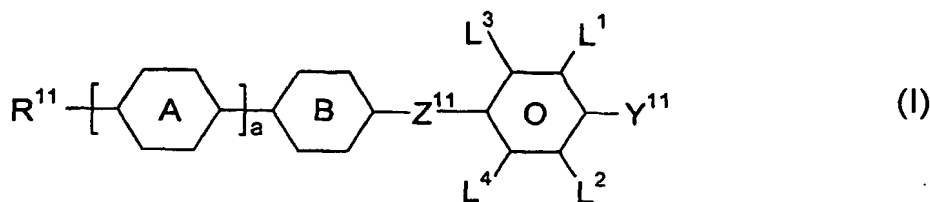
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PHOTOSTABLE LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM

(54) Bezeichnung: PHOTOSTABILES FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM



(57) Abstract: The invention relates to a photostable liquid crystalline medium comprising at least one compound of formula (I) and at least one compound of formula (II) in addition to the use thereof for electro-optical purposes and displays containing said medium.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein photostabiles flüssigkristallines Medium umfassend - wenigstens eine Verbindung der Formel I und - wenigstens eine Verbindung der Formel II sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Photostabiles flüssigkristallines Medium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein photostabiles flüssigkristallines Medium sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen

genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdrehter nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

- 5 Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringerem Dampfdruck erwünscht.
- 10

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden.

- 15 Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.

20

2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

25

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

30

35

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, daß je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfaßt hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKOGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige, und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten.

Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie eine möglichst geringe Empfindlichkeit bei Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektischen Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

Es besteht daher immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

Zahlreiche der in MFK-Anzeigen verwendeten Flüssigkristallmischungen enthalten Verbindungen mit begrenzter Photostabilität: Diese Verbindungen sind zwar im allgemeinen gegenüber natürlichem Licht - auch über einen längeren Zeitraum - stabil und können zumeist auch für einige Zeit einer UV-Bestrahlung ausgesetzt werden, ohne daß das zur Zersetzung einzelner Mischungsbestandteile führt; werden die Mischungen jedoch für längere Zeit insbesondere intensiver UV-Strahlung ausgesetzt, kann es zu unerwünschten photochemischen Prozessen kommen, welche die begrenzt photostabilen Verbindungen teilweise zersetzen und somit die Flüssigkristallmischungen in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften empfindlich bis hin zur Unbrauchbarkeit verändern können. Diese Problematik hat sich in jüngster Zeit dadurch verschärft, daß bei der Fertigung von Flüssigkristall-Displays inzwischen die sogenannte "One-drop filling method" [H. Kamiya, K. Tajima, K. Toriumi, K. Terada, H. Inoue, T. Yokoue, N. Shimizu, T. Kobayashi, S. Odahara, G. Hougham, C. Cai, J.H. Glowina, R.J. von Gutfeld, R. John, S.-C. Alan Lien, *SID 01 Digest* (2001), 1354-1357] eingesetzt wird, bei deren Anwendung die mit

einer Flüssigkristallmischung gefüllten Display-Zellen längere Zeit mit UV-Licht bestrahlt werden, um zum Verschließen der Zellen die Polymerisation der als Verschlusmittel verwendeten Monomeren (z.B. Acrylate oder Epoxide) herbeizuführen.

5

Vergleichsweise empfindlich für die UV-Strahlung sind dabei offenbar häufig mesogene Verbindungen mit einer $-(CH_2)_2-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$, $CF=CF-$, $-C\equiv C-$ oder $-CF_2O-$ Verknüpfung zwischen zwei Ringbestandteilen des Moleküls. Es ist daher auch wünschenswert, die Photostabilität von Flüssigkristallmischungen zu verbessern, ohne ihre insbesondere für die Verwendung in MFK-Anzeigen erforderlichen, oben erläuterten Eigenschaften zu beeinträchtigen.

10

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

15

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- lagerstabil, auch bei extrem tiefen Temperaturen
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)

20

25

30

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

35

- 6 -

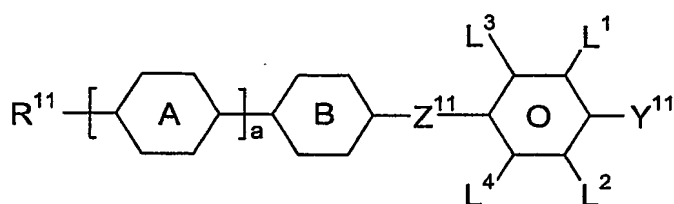
Bei höher verdrehten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannung und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße und vorzugsweise gleichzeitig sehr niedrige Schwellenspannungen und gleichzeitig hohe Werte für die Voltage Holding Ratio (VHR) aufweisen sowie eine verbesserte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung besitzen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

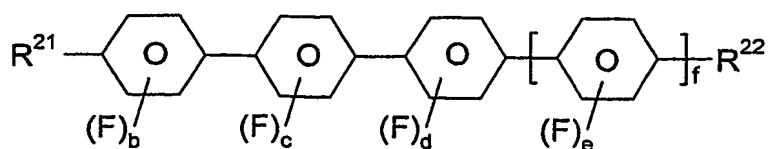
Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium umfassend

- wenigstens eine Verbindung der Formel I



und

- wenigstens eine Verbindung der Formel II



- 7 -

worin

 L^1, L^2, L^3 und L^4 R^{11}

5

10

 R^{21} und R^{22}

15

 Y^{11}

20

 Z^{11}

25

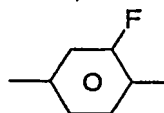
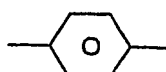
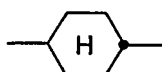
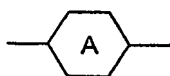
a und f

b, c, d und e

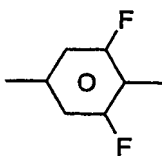
jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten;
H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrestmit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei in diesen
Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils
unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$,
 $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-
Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;jeweils unabhängig voneinander H, Cl, F, CN, SF_5 ,
SCN, NCS, einen halogenierten oder unsubstituierten
Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeuten, wobei in
diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen
jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$,
 $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß
O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;F, Cl, CN, SF_5 , SCN, NCS, halogenierter Alkylrest,
halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder
halogenierter Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-
Atomen bedeutet;eine Einfachbindung, $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-CH=CF-$,
 $-CF=CH-$, $-CF=CF-$, $-C\equiv C-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CF_2O-$ oder
 $-OCF_2-$ bedeutet;

unabhängig voneinander 0 oder 1 sind;

jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind;



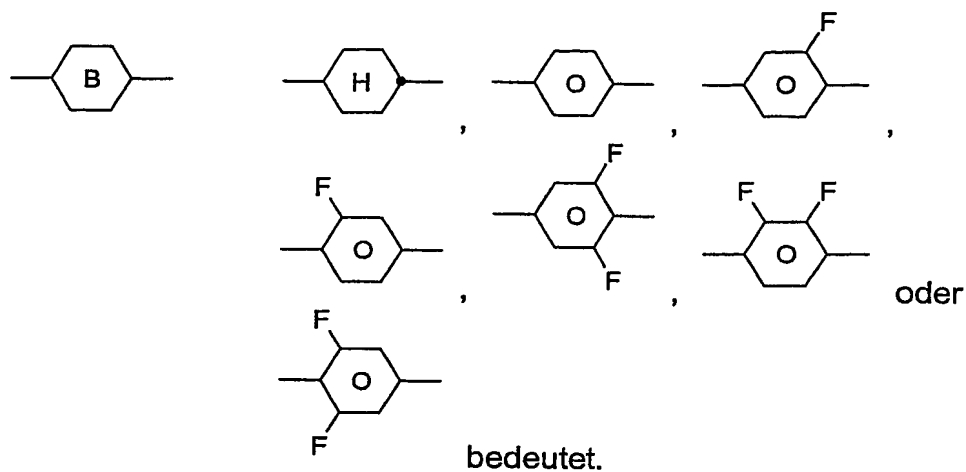
oder



bedeutet; und

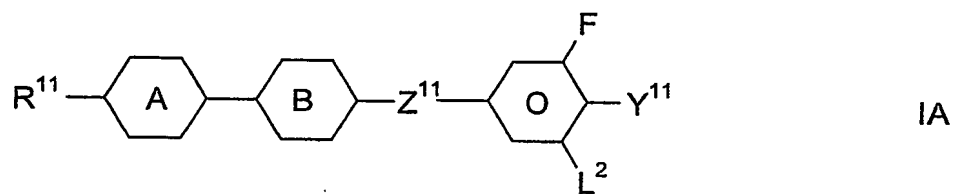
35

- 8 -



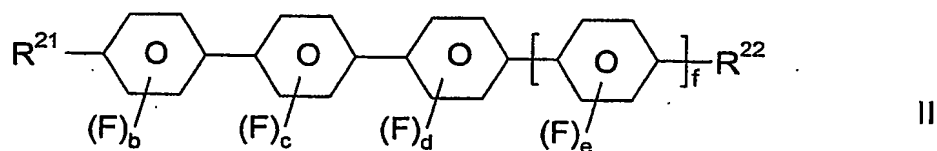
Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes flüssigkristallines Medium umfassend

- wenigstens eine Verbindung der Formel IA



und

- wenigstens eine Verbindung der Formel II



worin

L^2

H oder F bedeutet;

- 9 -

 R^{11}

H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

5

 R^{21} und R^{22}

jeweils unabhängig voneinander H, Cl, F, CN, SF_5 , SCN, NCS, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeuten, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

10

 Y^{11}

F, Cl, CN, SF_5 , SCN, NCS, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder halogenierter Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-Atomen bedeutet;

15

 Z^{11}

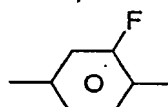
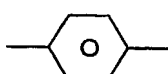
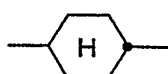
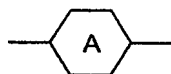
eine Einfachbindung, $-\text{COO}-$ oder $-\text{CF}_2\text{O}-$ bedeutet; 0 oder 1 ist;

f

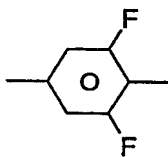
20

b, c, d und e

jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind;



oder



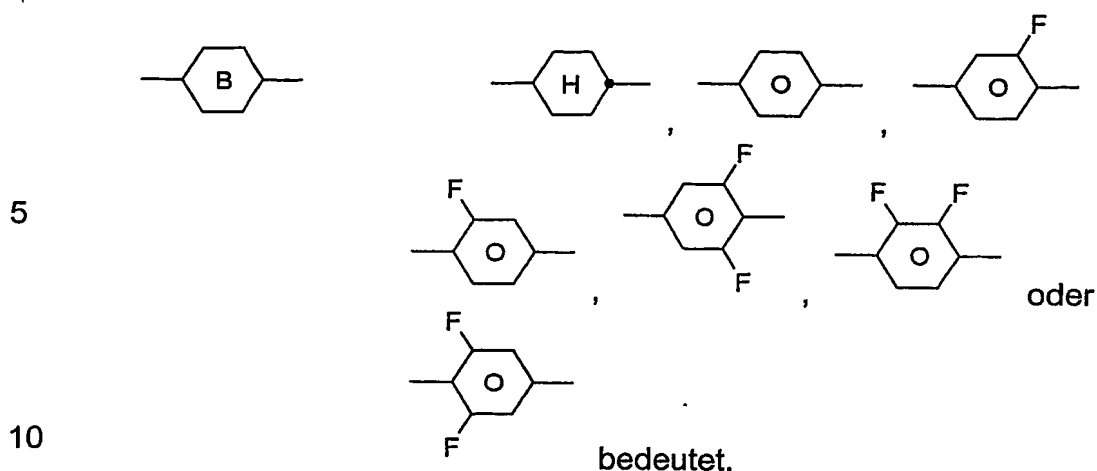
bedeutet; und

25

30

35

- 10 -



(Insofern Z^{11} in Formel I beziehungsweise IA eine Einfachbindung bedeutet und f in Formel II null ist, sind diese im erfindungsgemäßen Medium enthaltenen Verbindungen der Formel I beziehungsweise IA einerseits und der Formel II andererseits so ausgewählt, dass sie nicht identisch sind.)

Es ist bevorzugt, daß das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium entweder die Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie bildet oder Bestandteil eines solchen Gemisches ist. Die Verbindungen der Formeln I und II besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formeln I und II flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren und insbesondere dessen Photostabilität zu verbessern.

Besonders vorteilhaft erweist sich das die Verbindungen der Formeln I und II umfassende flüssigkristalline Medium der vorliegenden Erfindung im Hinblick auf die UV-Stabilität von Flüssigkristallmischungen.

Die Verbindungen der Formeln I und II sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich.

- 5 Falls R^{11} , R^{21} und/oder R^{22} einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest (d.h. ein Alkylrest, in dem (wenigstens) die $-CH_2$ -Gruppe durch O ersetzt ist, über welche R^{11} , R^{21} bzw. R^{22} an den betreffenden Ring binden) bedeuten, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach
- 10 bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecyloxy.
- 15 Oxaalkyl - d.h. eine Alkylkette, in der wenigstens eine CH_2 -Gruppe durch O ersetzt ist, wobei jedoch das Sauerstoffatom nicht direkt an den durch R^{11} , R^{21} beziehungsweise R^{22} substituierten Ring bindet - bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), Ethoxymethyl oder 3-Oxybutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxypentyl, 2-, 3-, 4- oder
- 20 5-Oxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxyheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadexyl.
- 25 Falls R^{11} , R^{21} und/oder R^{22} einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-CH=CH-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Ein solcher Rest wird auch als Alkenylrest bezeichnet. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder
- 30 Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl. Sofern die Alkenylgruppe E- oder Z-konfiguriert sein kann, ist die E-Konfiguration (trans-Konfiguration) im allgemeinen bevorzugt.

Falls R^{11} , R^{21} und/oder R^{22} einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxy-carbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 2-Acetyloxypropyl, 3-Propionyl-oxypropyl, 4-Acetyl-oxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxy-carbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)-ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)-propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)-propyl oder 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R^{11} , R^{21} und/oder R^{22} einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyl-oxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyl-oxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyl-oxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Falls R^{11} , R^{21} und/oder R^{22} einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylrest bedeuten, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise

jedoch in ω -Position. Besonders bevorzugt sind $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CHFCHF}_2$, $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$, $-\text{OCH}_2\text{F}$ und $-\text{CF}=\text{CF}_2$.

5 Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen R^{11} , R^{21} und/oder R^{22} können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

10 Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugt verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

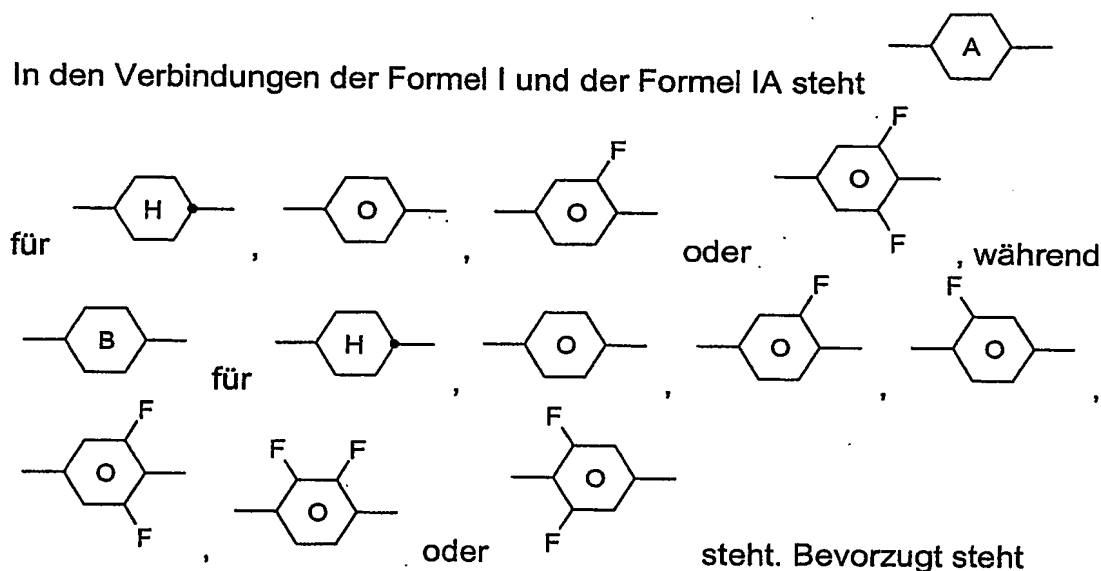
20 Falls R^{11} , R^{21} und/oder R^{22} einen Alkylrest darstellen, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{CO}-\text{O}-$ ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxymethyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

35 R^{21} und R^{22} können auch unabhängig voneinander F, Cl, CN, SF_5 , SCN und NCS bedeuten, insbesondere F oder Cl.

Sofern Y^{11} einen halogenierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- oder Alkenyl-oxyrest darstellt, kann dieser Rest geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist der Rest geradkettig und mit F oder Cl substituiert. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen insbesondere F. Die substituierten Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Halogensubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise in ω -Position. Besonders bevorzugt bedeutet Y^{11} F, Cl, CF_3 , $OCHF_2$ oder OCF_3 , insbesondere F.

Z^{11} steht für eine Einfachbindung oder bedeutet $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CH-$, $-CF=CF-$, $-C\equiv C-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CF_2O-$ oder $-OCF_2-$. Bevorzugt steht Z^{11} für eine Einfachbindung oder bedeutet $-COO-$ oder $-CF_2O-$; besonders bevorzugt ist Z^{11} $-CF_2O-$.

In den Verbindungen der Formel I und der Formel IA steht



für einen 1,4-Cyclohexylen- oder einen 1,4-Phenylenring, während bevorzugt ein unsubstituierter oder ein- oder mehrfach mit Fluor substituierter 1,4-Phenylenring ist.

a in Formel I kann 0 oder 1 sein. Besonders bevorzugt ist a gleich 1.

5 Falls f in Formel II null ist, handelt es sich bei den Verbindungen der Formel II um Terphenyle, die - je nach Bedeutung von b, c und d - auch einen oder mehrere Fluorsubstituenten tragen können. Ist hingegen f in Formel II 1, so liegen die Verbindungen der Formel II als Quarterphenyle vor, welche ihrerseits - je nach Bedeutung von b, c, d und e - einfach oder mehrfach mit Fluor substituiert sein können. Es ist auch möglich, daß die
10 erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien zugleich mindestens ein Terphenyl und ein Quarterphenyl der Formel II enthalten. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien entweder Terphenyle der Formel II ($f = 0$) oder Quarterphenyle der Formel II ($f = 1$). Sofern $f = 0$, ist/sind vorzugsweise wenigstens einer oder zwei von b, c und d gleich 1
15 oder 2. Sofern $f = 1$, ist bevorzugt e für Verbindungen der Formel II gleich 0, d.h. der entsprechende Phenylring ist nicht mit F substituiert, während vorzugsweise wenigstens zwei von b, c und d gleich 1 oder 2 sind. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind b, c, d und e so ausgewählt, dass gilt: $b + c + d + e \geq 3$; besonders bevorzugt ist die
20 Summe der lateralen Fluor-Substituenten von Verbindungen der Formel II gleich 3, 4, 5 oder 6.

Die Verbindungen der Formeln I und II werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken
25 wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

30

35

Die Verbindungen der Formel II können zum Beispiel auch durch - auch
konsekutiv durchführbare - Suzuki-Kreuzkupplung von entsprechenden
aromatischen Boronsäuren oder Boronsäureestern mit geeignet
substituierten Phenylverbindungen aufgebaut werden. In Schema 1 sind
5 beispielhafte Synthesewege zur Herstellung von Verbindungen der Formel
II via Suzuki-Kreuzkupplung skizziert. Dabei sind R^{21} , R^{22} , b, c, d und e wie
oben für Formel II definiert. M steht für Si, Ge, Sn. Weitere
Herstellungsverfahren sind unter anderem in der deutschen
Patentanmeldung 10211597.4 und der europäischen Patentanmeldung
10 03003811.1 beschrieben.

15

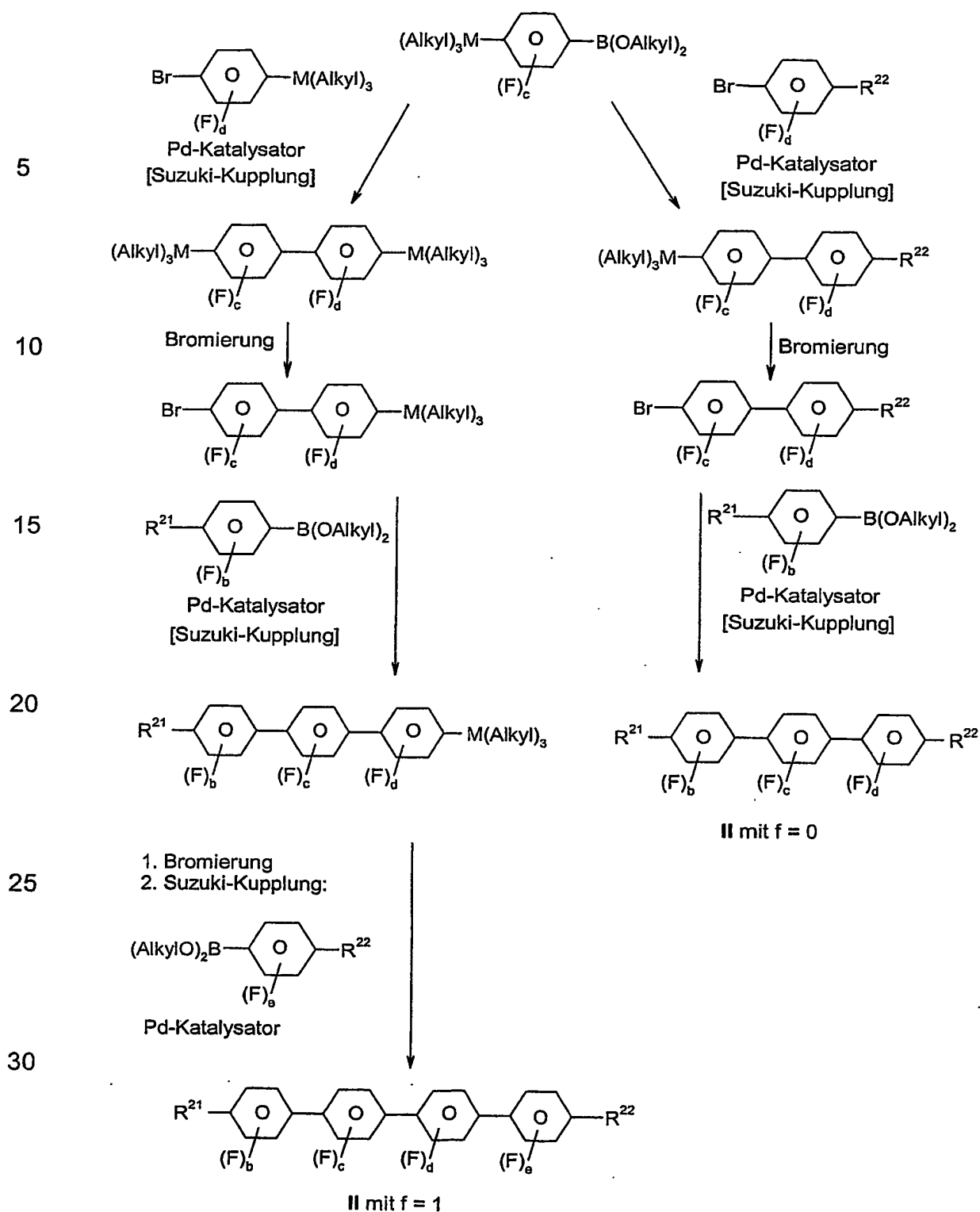
20

25

30

35

- 17 -



Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischen Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes. Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

Insbesondere die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien ist gegenüber der bekannter Materialien des Stands der Technik deutlich verbessert, wobei die weiteren erwünschten beziehungsweise erforderlichen Parameter im allgemeinen nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern ebenfalls deutlich verbessert sind. So ist bei flüssigkristallinen Mischungen, die das erfindungsgemäße Flüssigkristallmedium umfassen, eine geringere Abnahme der Voltage Holding Ratio (VHR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] nach UV-Bestrahlung zu beobachten als bei herkömmlichen Mischungen. Vergleichbares gilt auch für die Veränderung des spezifischen Widerstands (SR) der Mischungen infolge UV-Behandlung: Flüssigkristallmischungen, die das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium enthalten, weisen nach UV-Behandlung einen signifikant höheren spezifischen Widerstand auf und erweisen sich als weniger strahlungsempfindlich als Mischungen ohne erfindungsgemäßes Medium.

Auch im Falle von Flüssigkristallmischungen, deren Photostabilität nach Zugabe einer Verbindung der Formel I mit $Z^{11} = -(CH_2)_2-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$, $CF=CF-$, $-C\equiv C-$, $-OCF_2-$ oder $-CF_2O-$ verringert sein kann, zeigen eine deutlich verbesserte UV-Stabilität, wenn in diesen

5 Mischungen neben der Verbindung (oder den Verbindungen) der Formel I (bzw. IA) wenigstens eine Verbindung der wie oben definierten Formel II eingesetzt wird.

Offenbar beeinflusst die Kombination der Verbindungen der Formeln I und II die

10 verschiedenen, für eine Verwendung in elektrooptischen Anzeigen relevanten Parameter in deren Kombination sehr viel besser als bekannte Materialien aus dem Stand der Technik.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind bevorzugt als TN-TFT-Mischungen

15 für Note-PC-Anwendungen mit 3,3 und 2,5 V-Treibern geeignet. Sie können auch als TFT-Mischungen für Projektionsanwendungen verwendet werden, und zwar sowohl im transmissiven als auch im reflektiven Betrieb.

Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer

20 Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und bevorzugt bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Klärpunkt oberhalb $60\text{ }^\circ\text{C}$, vorzugsweise oberhalb $65\text{ }^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt oberhalb $70\text{ }^\circ\text{C}$,

25 gleichzeitig zumeist dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 6$, vorzugsweise ≥ 8 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MFK-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb $2,0\text{ V}$, vorzugsweise

30 unterhalb $1,5\text{ V}$, besonders bevorzugt $< 1,3\text{ V}$.

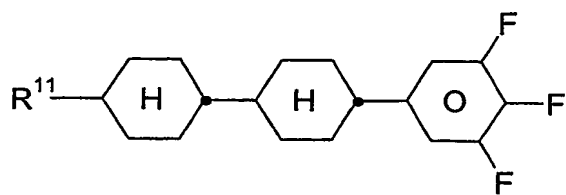
Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 110 °C) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringen Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften, wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum, eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum sehr hohe spezifische Widerstände verwirklichen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90° C, insbesondere mindestens 100° C. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° C bis +80° C.

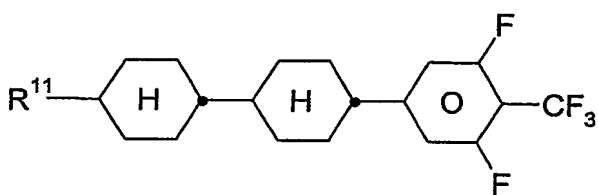
Bei Flüssigkristallanzeigen ist eine kleine Schaltzeit erwünscht. Dies gilt besonders für Anzeigen die videowiedergabefähig sind. Für derartige Anzeigen werden Schaltzeiten (Summe: $t_{on} + t_{off}$) von maximal 16 ms benötigt. Die Obergrenze der Schaltzeit wird durch die Bildwiederholfrequenz bestimmt.

Formel I umfaßt vorzugsweise Verbindungen der Formel IA, insbesondere folgende Verbindungen

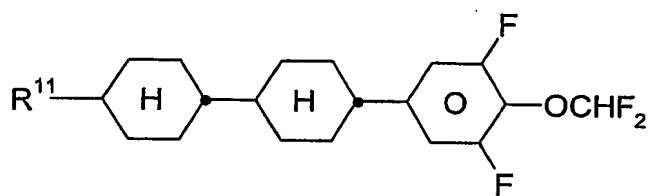
- 21 -



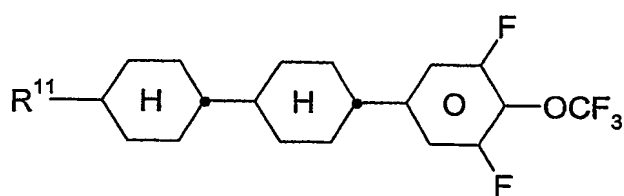
IA1



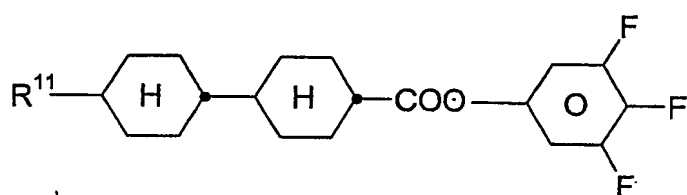
IA2



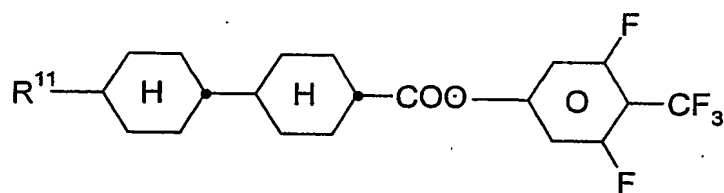
IA3



IA4



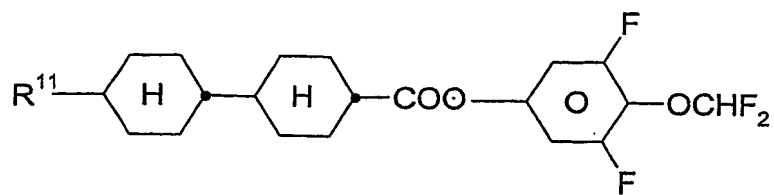
IA5



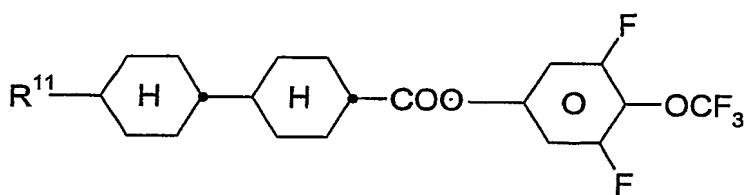
IA6

35

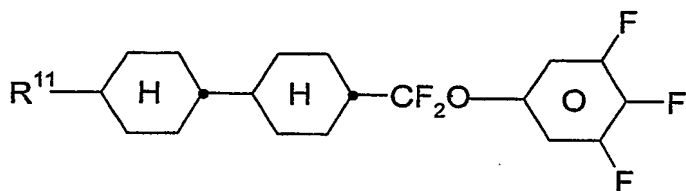
- 22 -



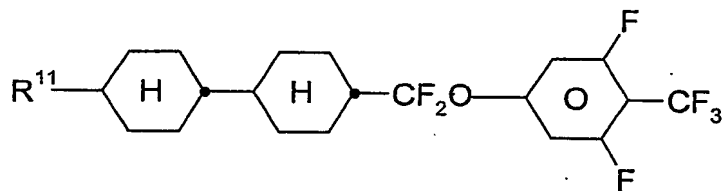
IA7



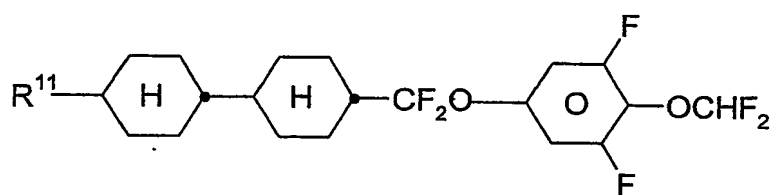
IA8



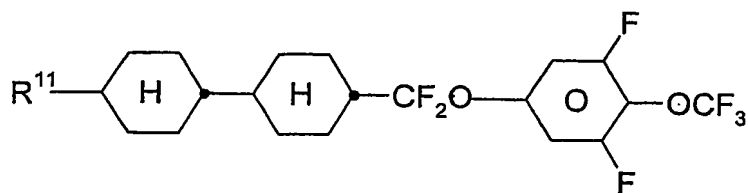
IA9



IA10



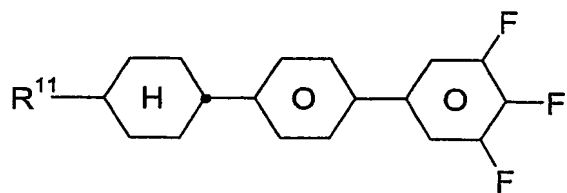
IA11



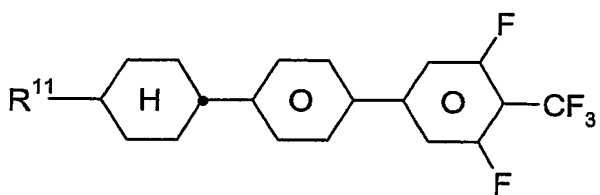
IA12

35

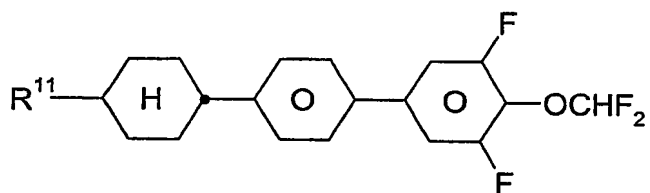
- 23 -



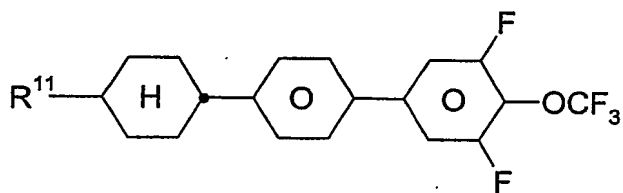
IA13



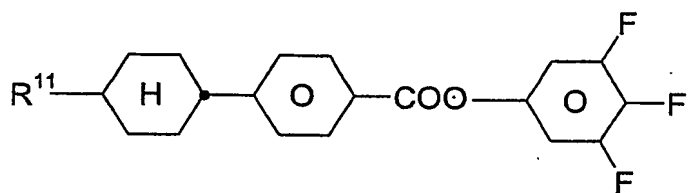
IA14



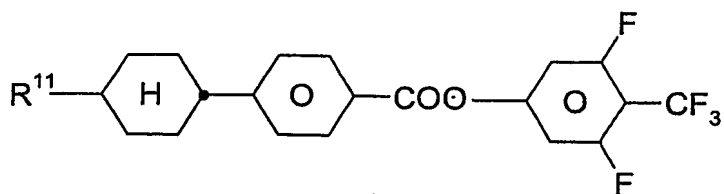
IA15



IA16



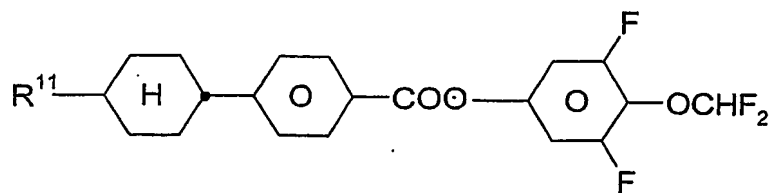
IA17



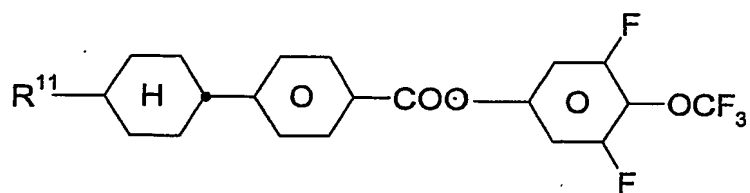
IA18

35

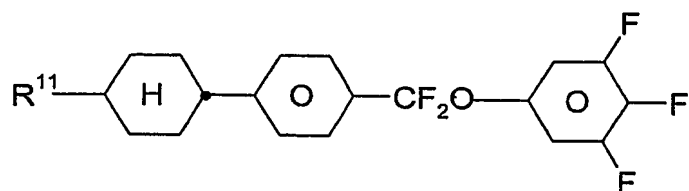
- 24 -



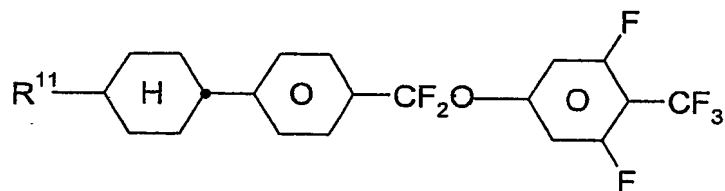
IA19



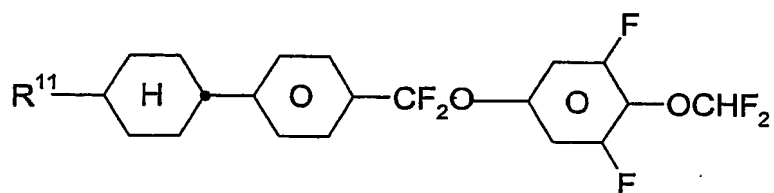
IA20



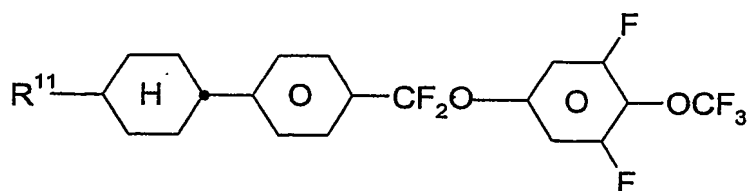
IA21



IA22

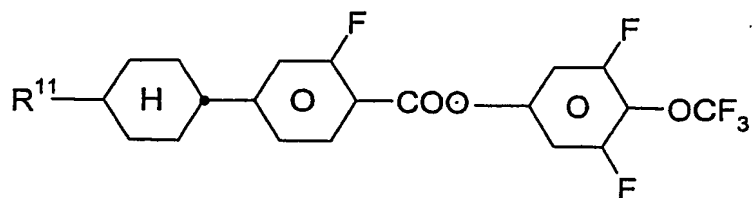
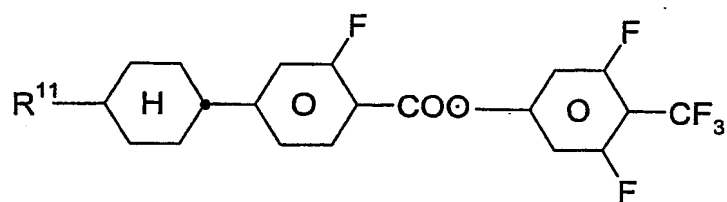
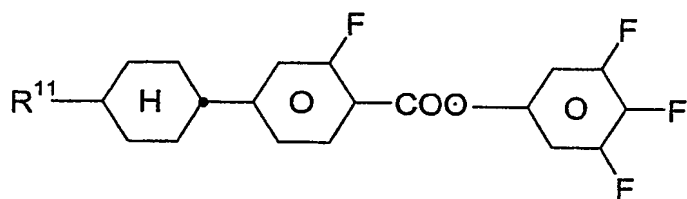
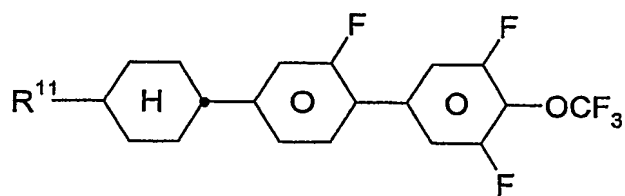
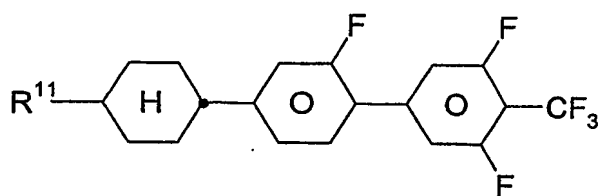
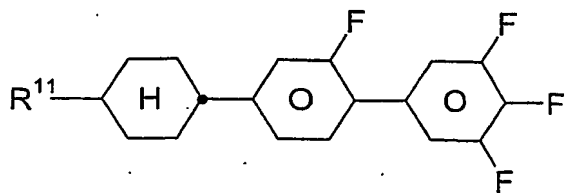


IA23

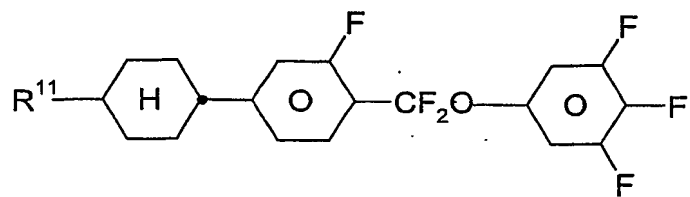


IA24

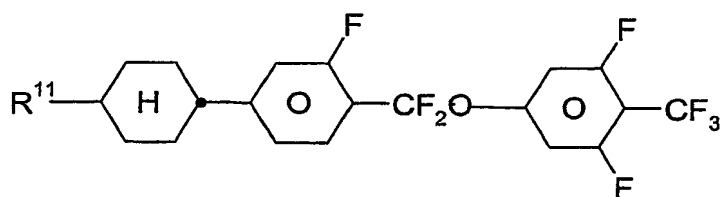
35



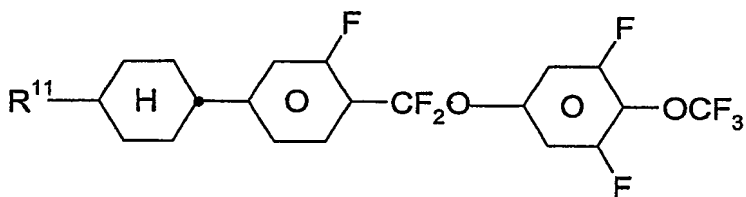
- 26 -



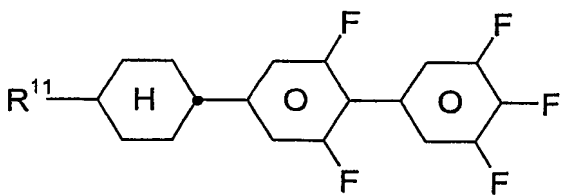
IA31



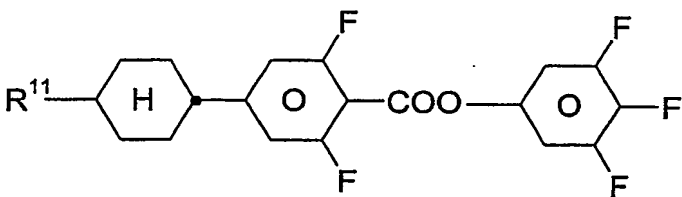
IA32



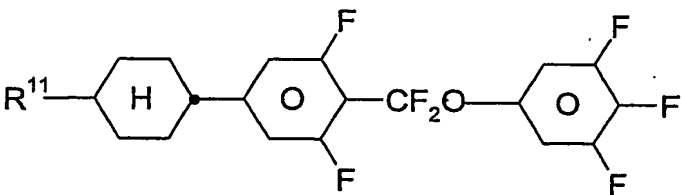
IA33



IA34

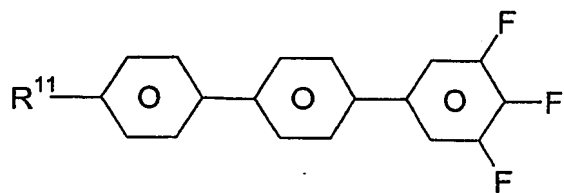


IA35

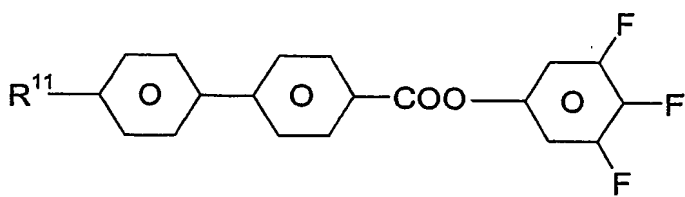


IA36

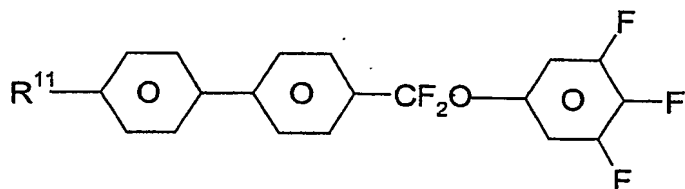
35



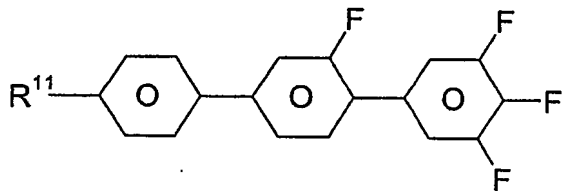
IA37



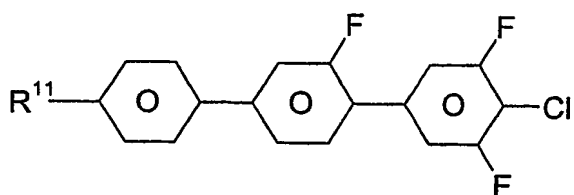
IA38



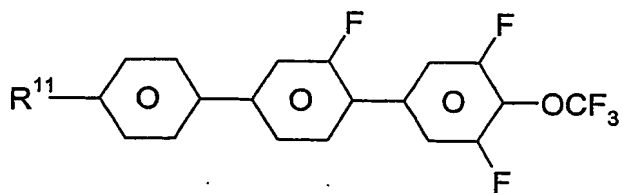
IA39



IA40

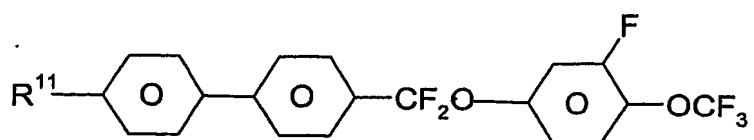
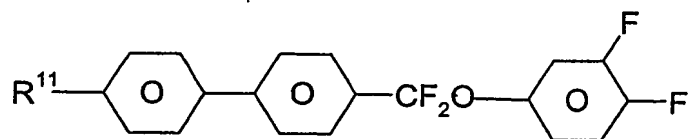
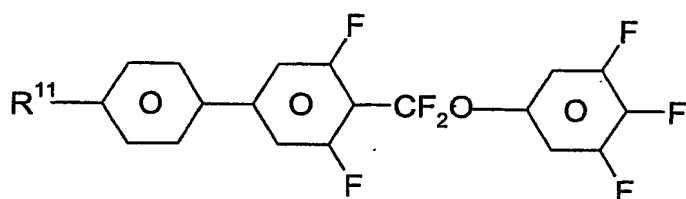
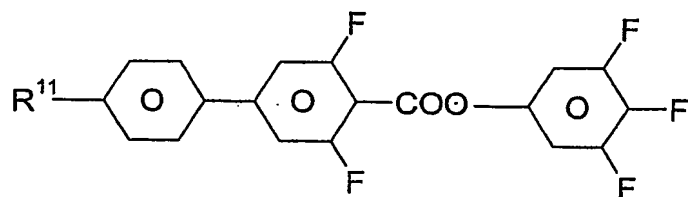
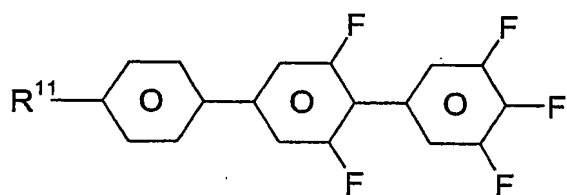
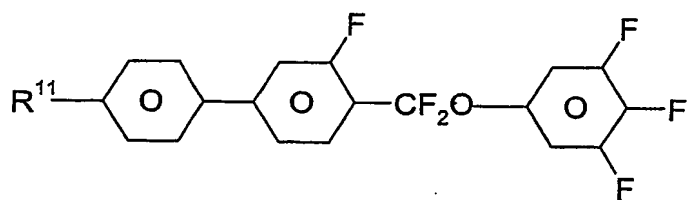
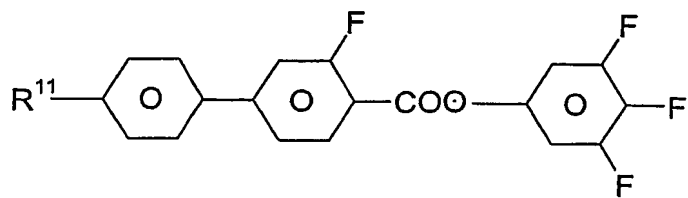


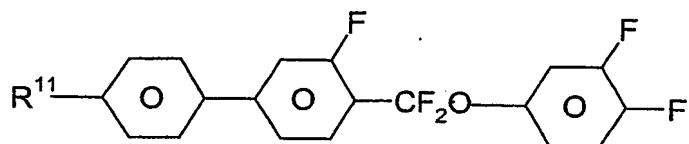
IA41



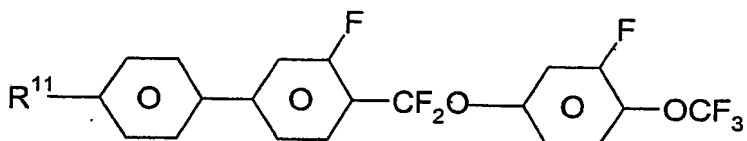
IA42

- 28 -

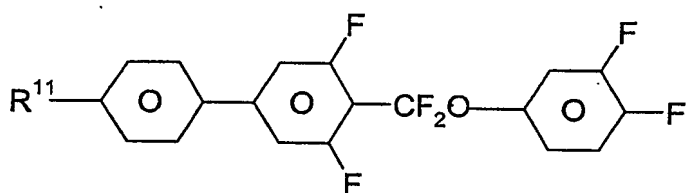




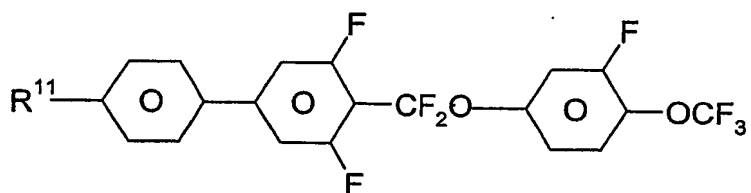
IA50



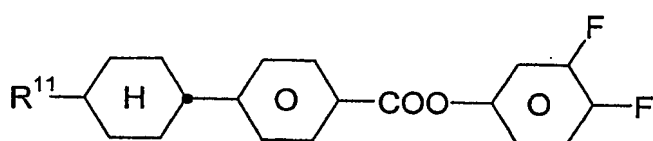
IA51



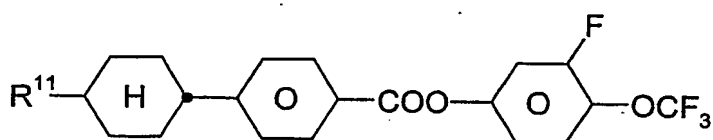
IA52



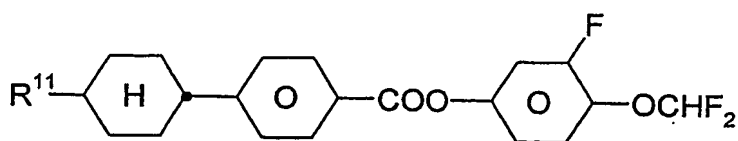
IA53



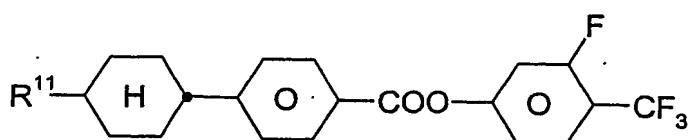
IA54



IA55

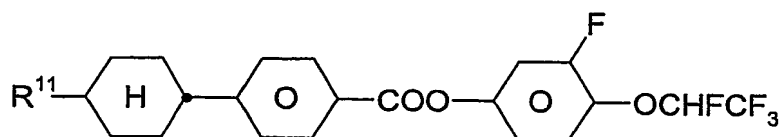


IA56

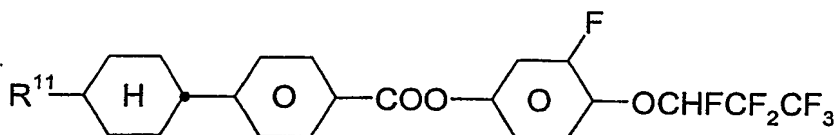


IA57

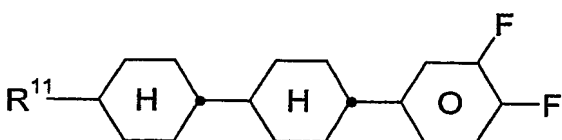
- 30 -



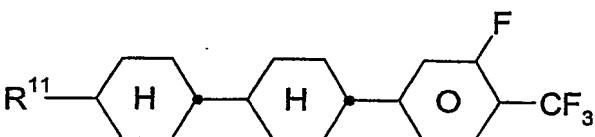
IA58



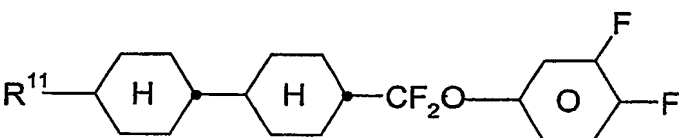
IA59



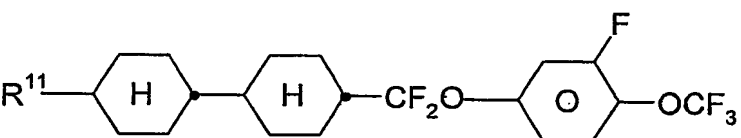
IA60



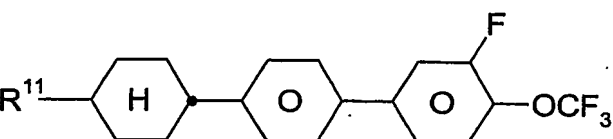
IA61



IA62



IA63

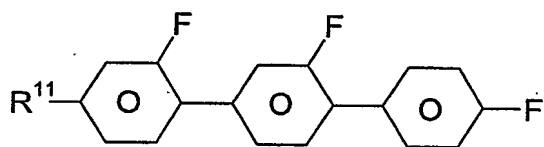


IA64

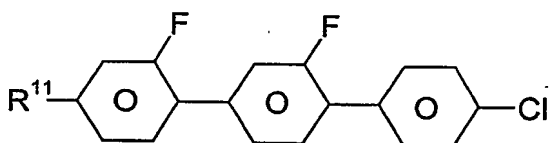
worin R^{11} die oben für die Formeln I und IA angegebene Bedeutung besitzt. Vorzugsweise bedeutet R^{11} CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_7H_{15}$, $CH_2=CH$, $CH_3CH=CH$ oder 3-Alkenyl (d.h. ein Alkenylrest, der die C=C-Doppelbindung in 3-Position aufweist, wie z.B. in $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$), insbesondere C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$ oder $n-C_5H_{11}$.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Medien, die wenigstens eine Verbindung der Formel IA1, IA5, IA9, IA17, IA40, IA41, IA42, IA47, IA52 und/oder IA53, besonders bevorzugt jeweils wenigstens eine Verbindung der Formel IA47, enthalten, wobei insbesondere jene Verbindungen bevorzugt enthalten sind, in denen R^{11} ein geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen ist.

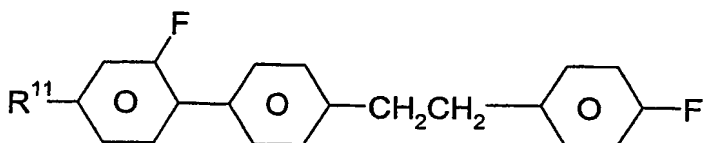
Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Verbindungen der Formeln I1 bis I8:



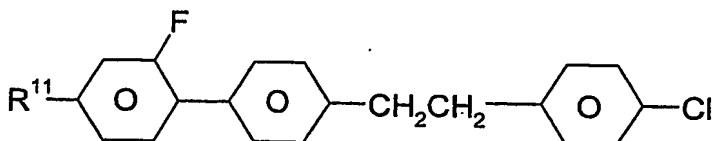
I1



I2

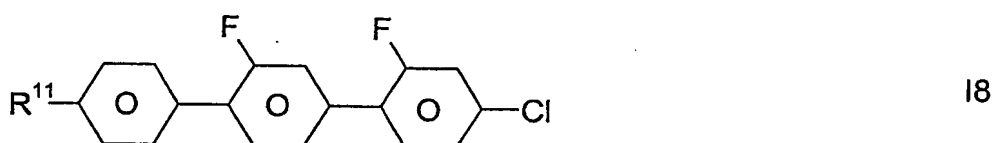
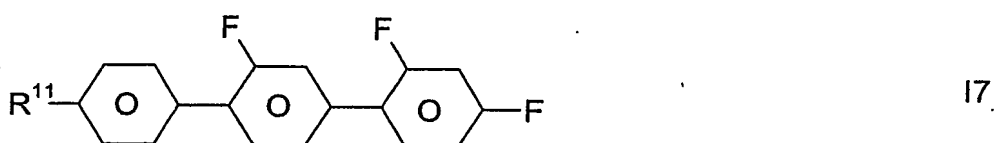
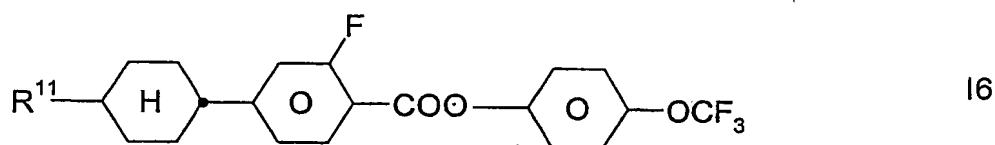
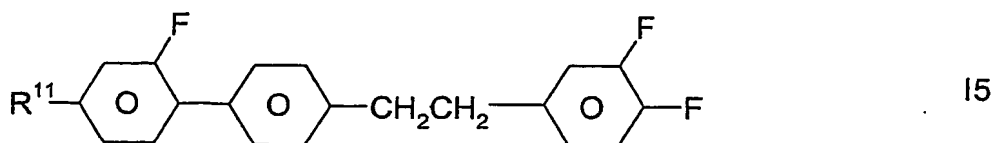


I3



I4

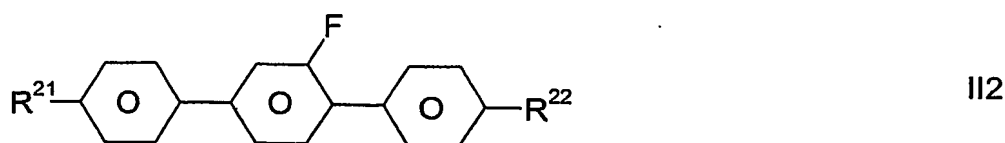
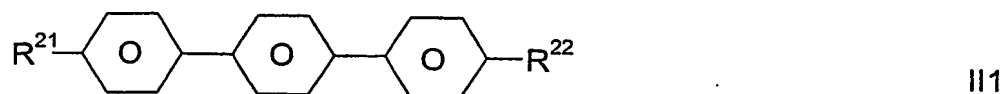
- 32 -



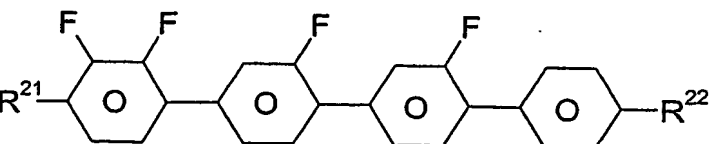
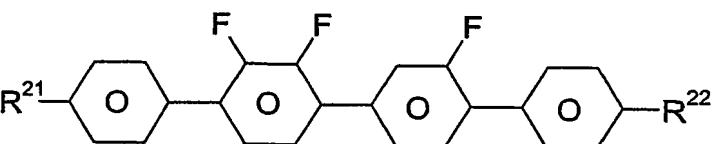
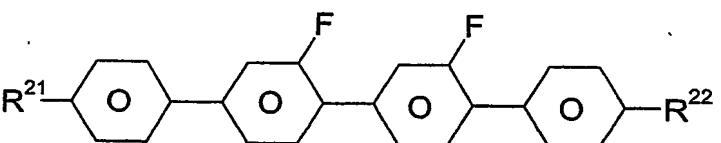
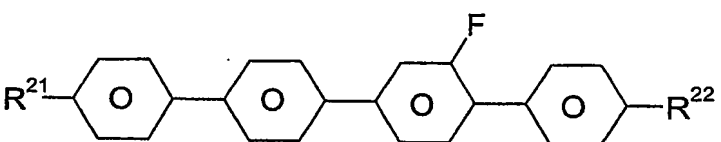
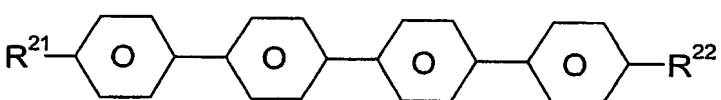
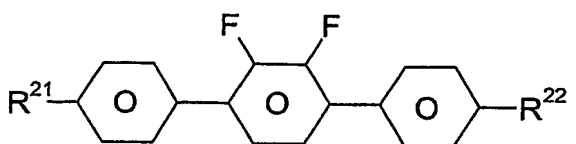
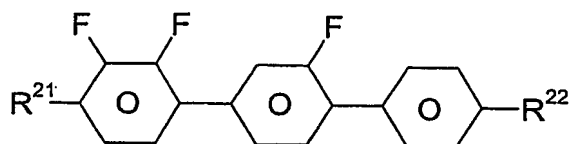
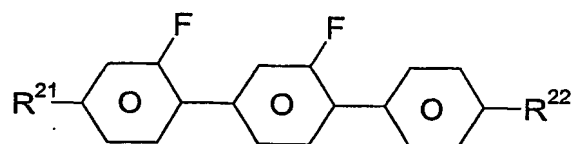
worin R^{11} die oben für die allgemeinen Formeln I und IA angegebene Bedeutung besitzt. Vorzugsweise bedeutet R^{11} CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_7H_{15}$, $CH_2=CH$, $CH_3CH=CH$ oder 3-Alkenyl, insbesondere C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, oder $n-C_5H_{11}$.

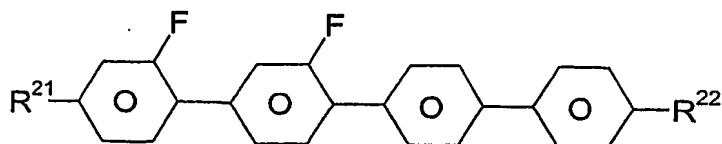
Es ist ferner bevorzugt, daß das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium wenigstens zwei Verbindungen der Formeln I und/oder IA enthält.

Formel II umfaßt vorzugsweise folgende Verbindungen:



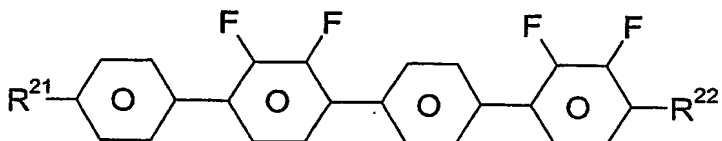
- 33 -





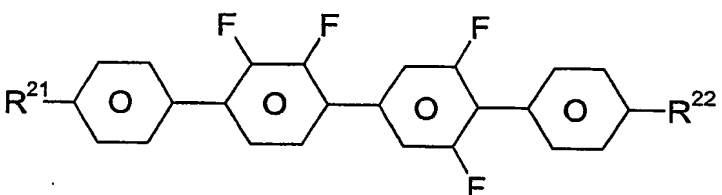
II11

5



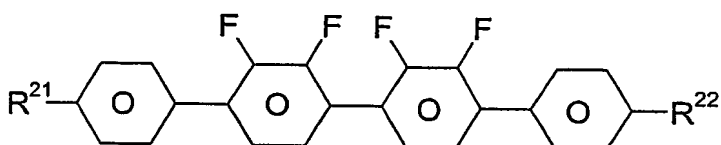
II12

10



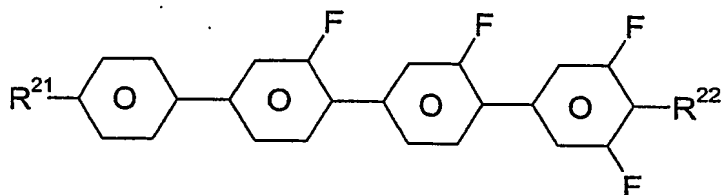
II13

15



II14

20



II15

25

worin R^{21} und R^{22} die oben angegebenen Bedeutungen haben.

R^{21} und R^{22} bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise in den Verbindungen der Formeln II1 bis II15 F, Cl, CF_3 oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen R^{21} bedeutet insbesondere CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_7H_{15}$, ganz besonders bevorzugt C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$ und $n-C_5H_{11}$, während R^{22} insbesondere F, Cl, CF_3 , CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_7H_{15}$ bedeutet, ganz besonders bevorzugt F, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$ und $n-C_5H_{11}$. Von diesen bevorzugten Verbindungen sind die Verbindungen der Formeln II2, II3, II9 und II10 mit R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander gleich C_{1-7} -Alkyl sowie der Formel

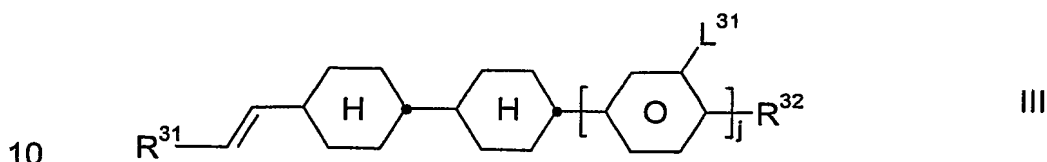
30

35

- 35 -

II15 mit R^{21} gleich C_{1-7} -Alkyl und R^{22} mit F oder C_{1-7} -Alkyl insbesondere bevorzugt.

Ferner ist es bevorzugt, daß das erfindungsgemäße Medium zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Formel III umfaßt:



worin

L^{31}

H oder F ist;

R^{31}

H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

R^{32}

H, F, Cl, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind; und

j

0 oder 1 ist.

Sofern R^{31} und/oder R^{32} einen Alkyl- oder einen Alkoxyrest bedeuten, kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), Ethoxymethyl oder 3-Oxybutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxypentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxyheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadexyl.

Falls R^{31} und/oder R^{32} einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-CH=CH-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Ein solcher Rest wird auch als Alkenylrest bezeichnet. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl. Sofern die Alkenylgruppe E- oder Z-konfiguriert sein kann, ist die E-Konfiguration (trans-Konfiguration) im allgemeinen bevorzugt.

Falls R^{31} und/oder R^{32} einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$ und eine durch $-CO-$ ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe $-CO-O-$ oder eine Oxycarbonylgruppe $-O-CO-$. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 2-Acetyloxypropyl, 3-Propionyl-oxypropyl, 4-Acetyl-oxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxy-carbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)-ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)-propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)-propyl oder 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R^{31} und/oder R^{32} einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes $-CH=CH-$ und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyl-oxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyl-oxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyl-oxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyl-oxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyl-oxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Falls R^{31} und/oder R^{32} einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylrest bedeuten, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und ist Halogen vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position. Besonders bevorzugt sind $-CF_3$, $-CHF_2$, $-CH_2F$, $-CH_2CF_3$, $-CHFCHF_2$, $-CF_2CF_3$, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$ und $-CF=CF_2$.

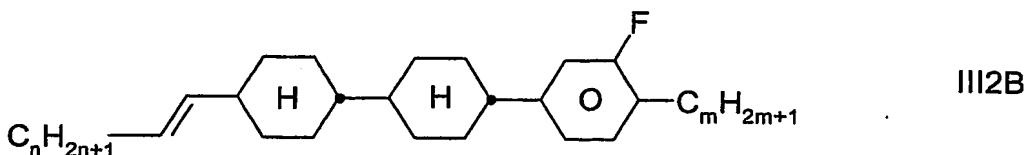
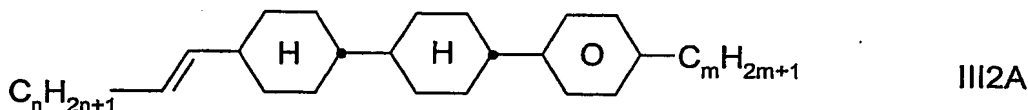
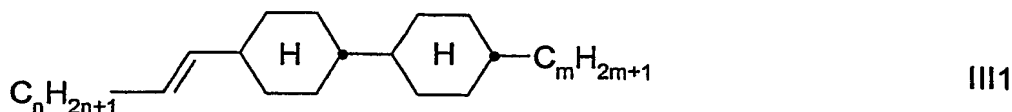
Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen R^{31} und/oder R^{32} können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssig-kristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugt verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

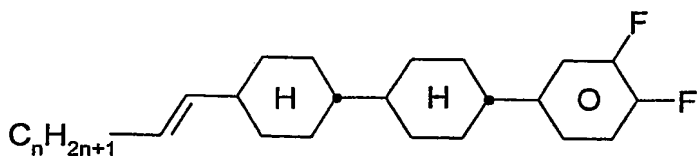
Falls R^{31} und/oder R^{32} einen Alkylrest darstellen, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sind. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Bevorzugt ist R^{31} H oder Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl, insbesondere H. R^{32} bedeutet vorzugsweise F, Cl oder geradkettiges Alkyl mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere F oder n-Propyl oder n-Pentyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel III sind

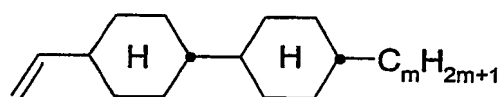


- 39 -

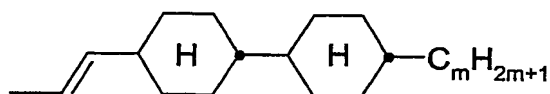


III3

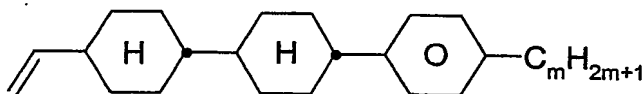
wobei n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 sind.
 Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel III1a und
 III1b mit m = 3, 4 oder 5, Verbindungen der Formel III2Aa mit m = 2, 3, 4
 oder 5 sowie die Verbindung der Formel III3a:



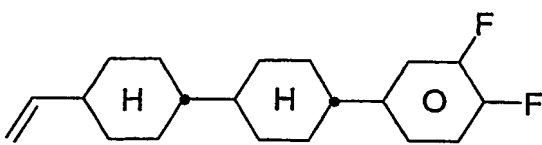
III1a



III1b



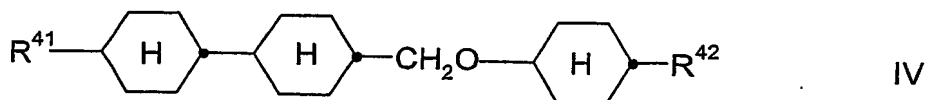
III2Aa



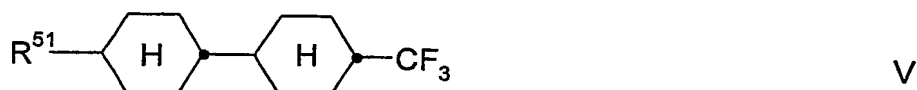
III3a

Ferner ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen
 Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV und/oder V
 umfassen:

- 40 -



5

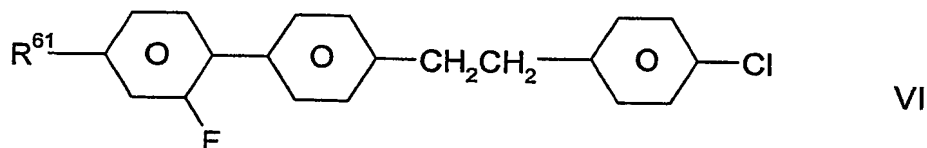


worin

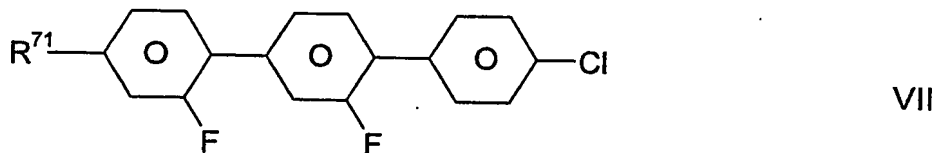
10 R^{41} , R^{42} und R^{51} unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

15 Bevorzugt sind R^{41} , R^{42} und R^{51} unabhängig voneinander geradkettige Alkylketten mit jeweils 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, d.h. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl oder n-Heptyl, wobei besonders bevorzugt n-Propyl, n-Butyl und n-Pentyl sind.

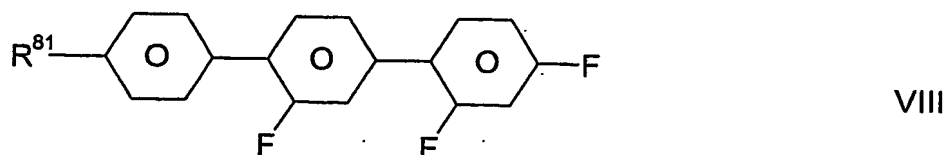
20 Darüber hinaus ist es bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien wenigstens eine Verbindung der Formel VI und/oder VII und/oder VIII umfassen:



25



30



35 worin

R^{61} , R^{71} und R^{81} unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

5 Bevorzugt bedeuten R^{61} , R^{71} und R^{81} unabhängig voneinander unverzweigtes Alkyl mit jeweils 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, d.h. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl oder n-Heptyl, wobei besonders bevorzugt Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und n-Pentyl sind.

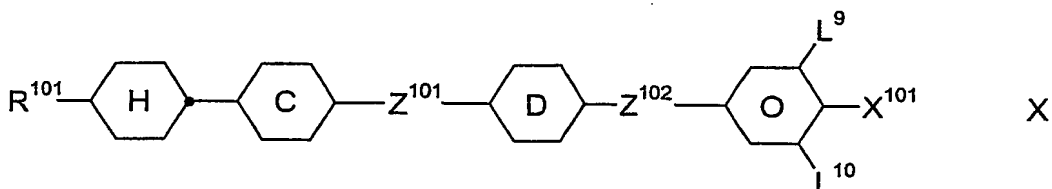
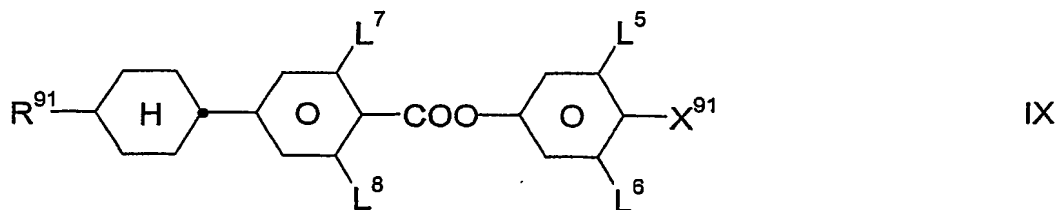
10 Die Verbindungen der Formeln VI, VII und VIII bilden auch je eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I (mit u.a. Z^{11} = Einfachbindung für die Formeln VII und VIII bzw. Z^{11} = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ für Formel VI). In bestimmten Ausführungsformen der Erfindung sind die Verbindungen der Formel I aus der Gruppe ausgewählt, die durch die Verbindungen der Formeln VI, VII und VIII gebildet wird. In anderen, 15 besonders bevorzugten Ausführungsformen sind die Verbindungen der Formel VI, VII und/oder VIII neben wenigstens einer Verbindung der Formel I, die nicht auch durch eine der Formeln VI, VII oder VIII dargestellt wird, in dem erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medium enthalten; dies trifft insbesondere dann zu, wenn jene Verbindung(en) der Formel I eine 20 bzw. mehrere Verbindungen der Formel IA ist/sind.

Der gemeinsame Anteil der Verbindungen der Formeln I und II im Gesamtflüssigkristallgemisch beträgt bevorzugt 5 bis 85 Gew.-%, insbesondere 10 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 65 Gew.-%. 25

Der Anteil der Verbindungen der Formel II im Gesamtflüssigkristallgemisch beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%.

30 In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien neben den Verbindungen der Formel I, insbesondere der Formel IA, und der Formel II sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen, z.B. Verbindungen der Formeln III, IV, V, VI, VII und/oder VIII, ferner Verbindungen der Formeln IX und/oder X:

35



worin

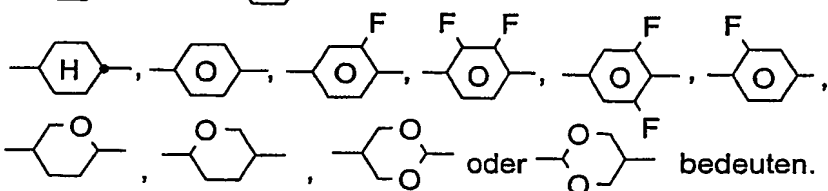
R^{91} und R^{101} jeweils unabhängig voneinander H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, bedeuten;

X^{91} und X^{101} jeweils unabhängig voneinander F, Cl, CN, SF_5 , SCN, NCS, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder halogenierter Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-Atomen bedeuten;

Z^{101} und Z^{102} jeweils unabhängig voneinander $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$ oder eine Einfachbindung bedeuten, wobei $Z^{101} \neq Z^{102}$ ist;

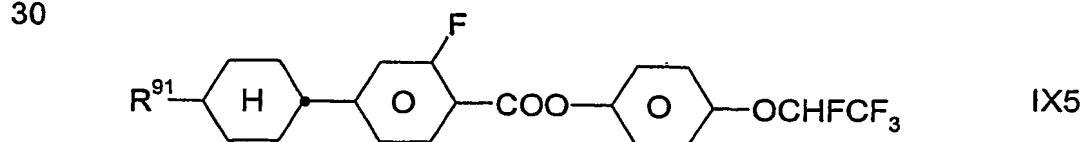
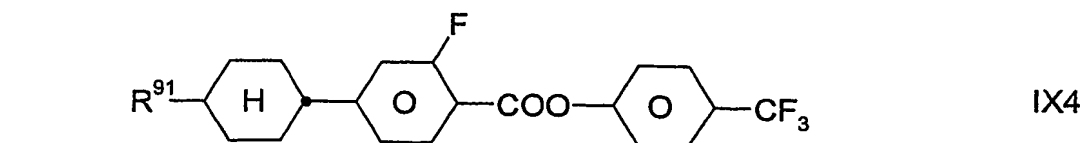
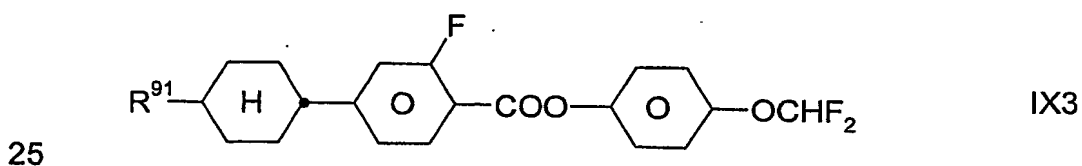
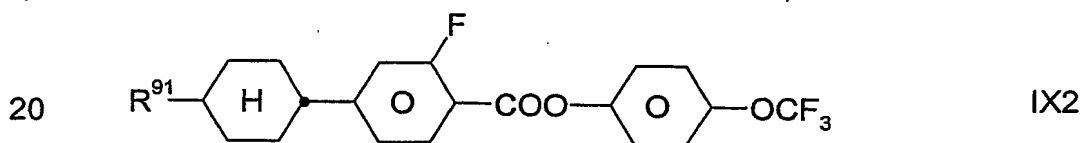
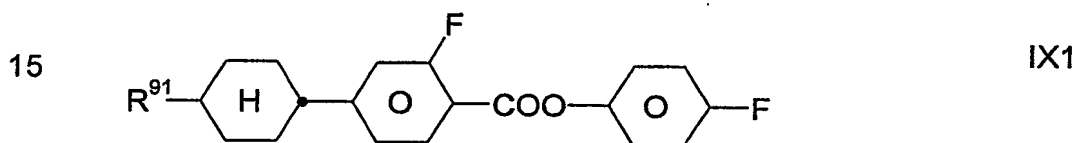
L^5 , L^6 , L^7 , L^8 , L^9 und L^{10} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten; und

jeweils unabhängig voneinander

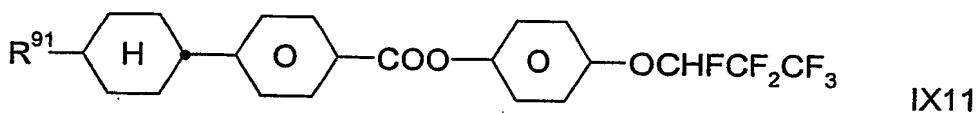
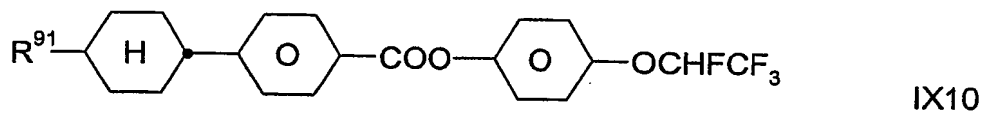
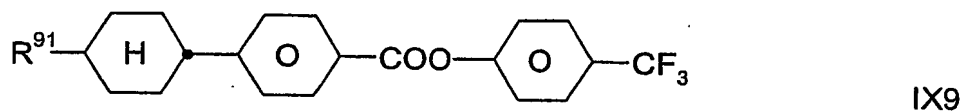
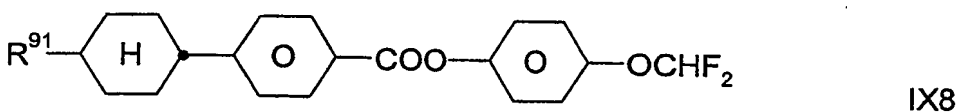
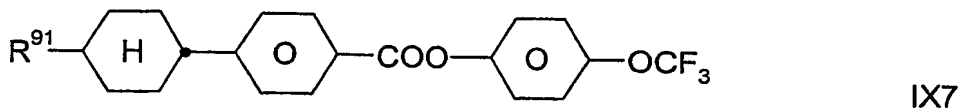
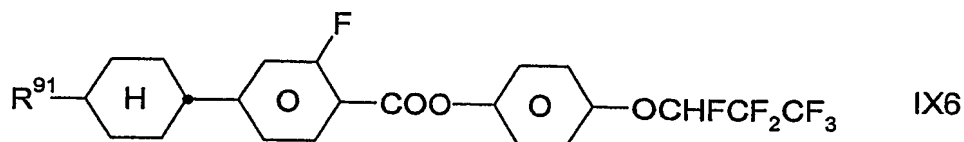


Zugleich bilden die Verbindungen der Formel IX eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I (mit u.a. $Z^{11} = -\text{COO}-$). In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind die Verbindungen der Formel I aus der Gruppe ausgewählt, die durch die Verbindungen der Formel IX gebildet wird. In anderen, besonders bevorzugten Ausführungsformen sind eine oder mehrere Verbindungen der Formel IX neben wenigstens einer Verbindung der Formel I, die nicht auch durch die Formel IX dargestellt wird, in dem erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medium enthalten; dies gilt insbesondere dann, wenn jene Verbindung(en) der Formel I eine beziehungsweise mehrere Verbindungen der Formel IA ist/sind.

Bevorzugte Verbindungen der Formel IX sind folgende Verbindungen:

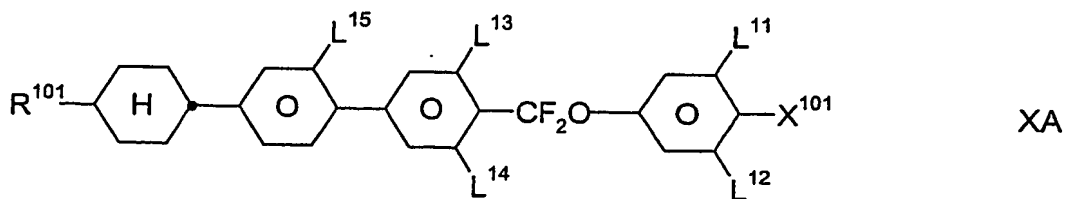


- 44 -



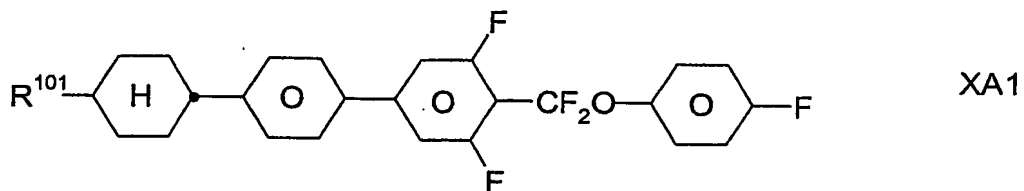
Dabei besitzt R^{91} die oben für Formel IX angegebenen Bedeutungen. Vorzugsweise bedeutet R^{91} H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, n-C₅H₁₁, n-C₆H₁₃, CH₂=CH, CH₃CH=CH oder 3-Alkenyl.

Vorzugsweise weisen die Verbindungen der Formel X die Struktur der Formel XA auf:

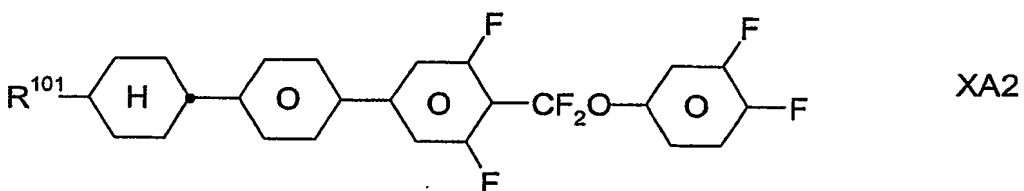


Darin haben R^{101} und X^{101} die oben für Formel X angegebenen Bedeutungen und stehen L^{11} , L^{12} , L^{13} , L^{14} und L^{15} unabhängig voneinander für H oder F. Unter diesen Verbindungen der Formel XA sind solche der nachstehenden Formeln XA1 bis XA24 besonders bevorzugt:

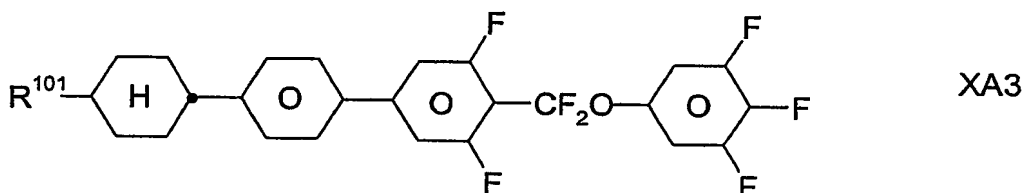
5



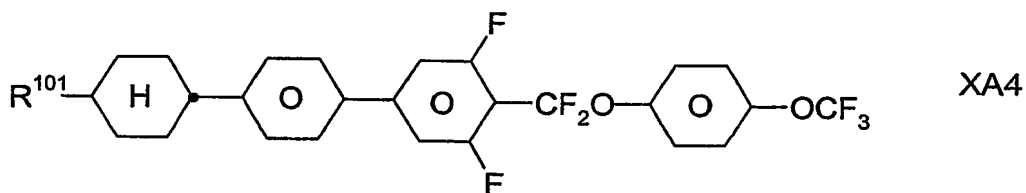
10



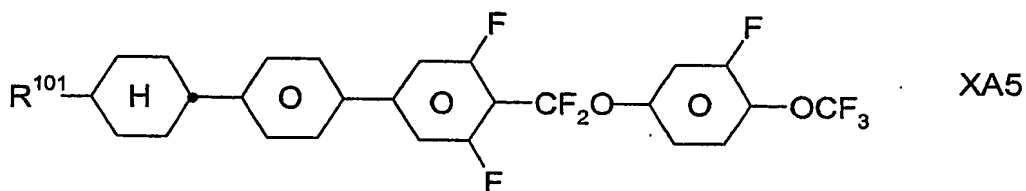
15



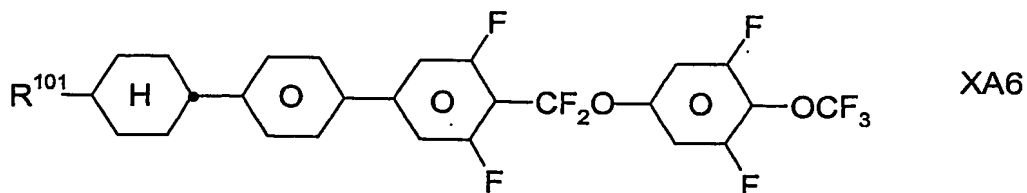
20



25

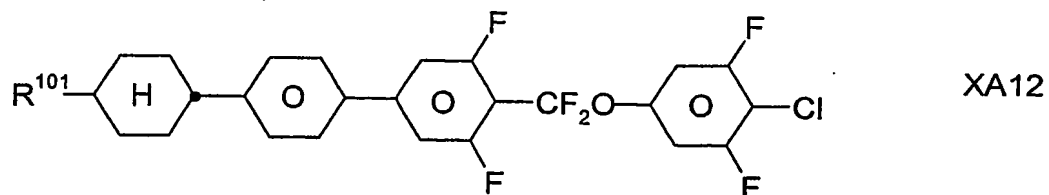
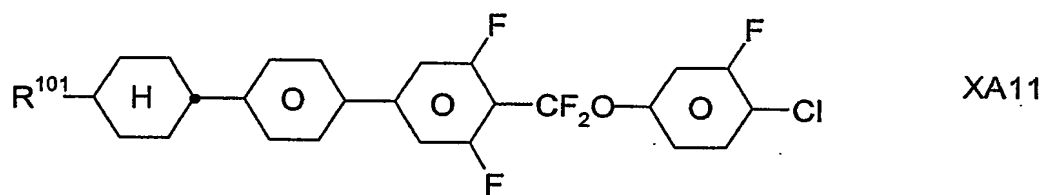
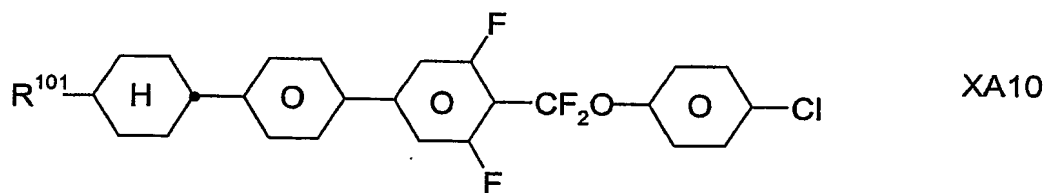
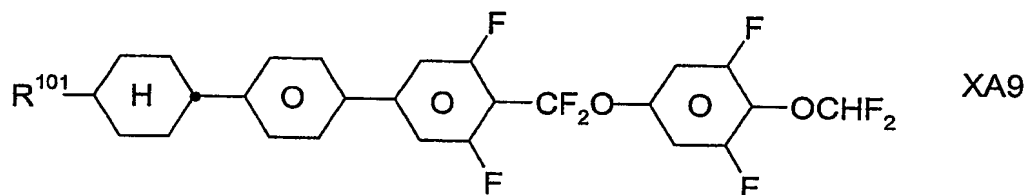
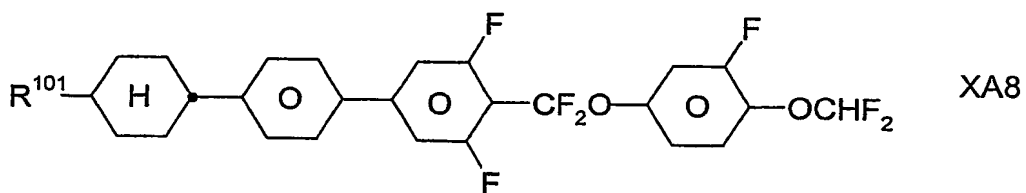
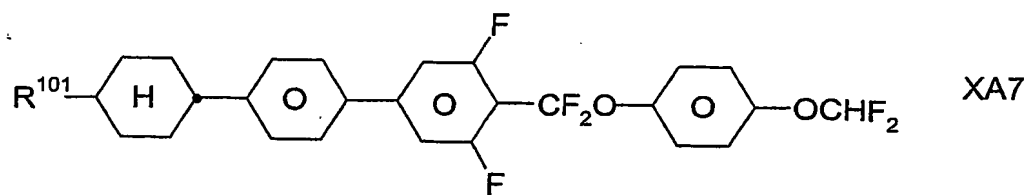


30



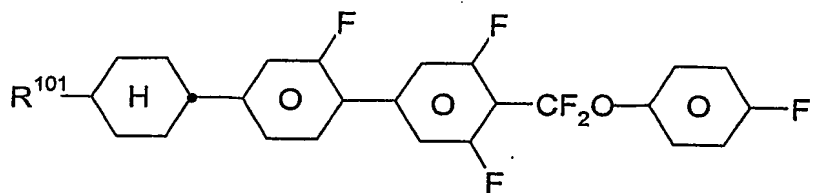
35

- 46 -

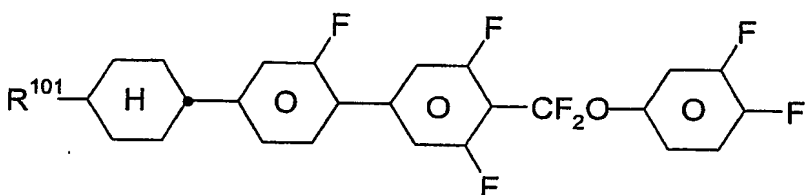


35

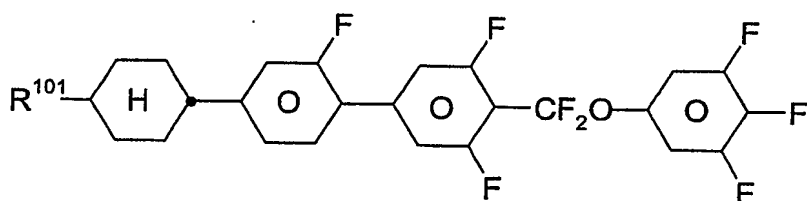
- 47 -



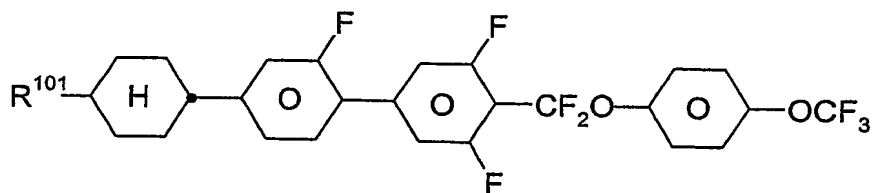
XA13



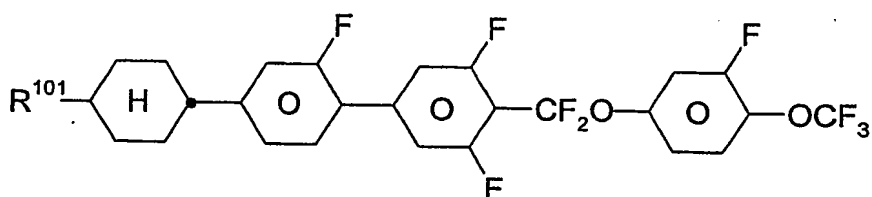
XA14



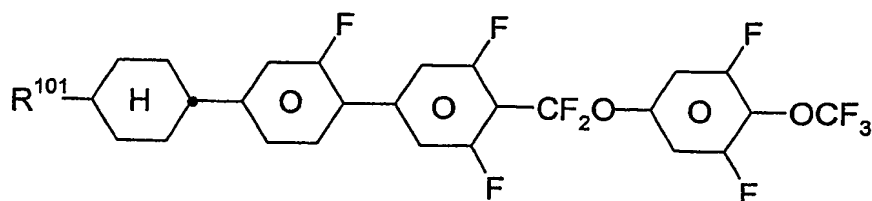
XA15



XA16



XA17

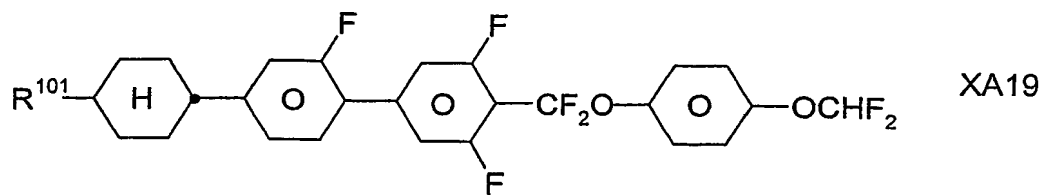


XA18

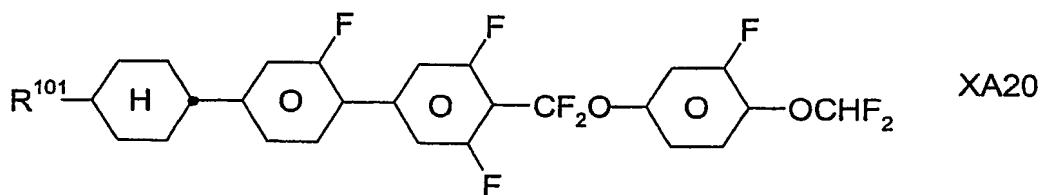
35

- 48 -

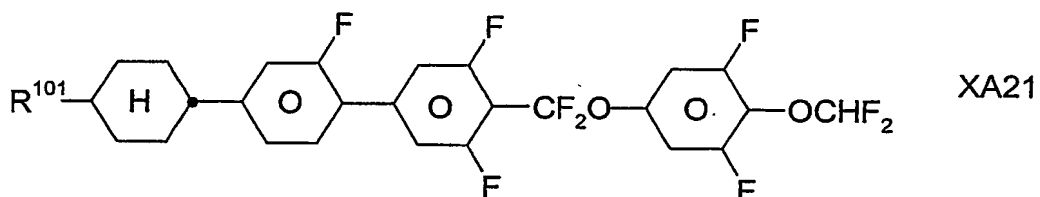
5



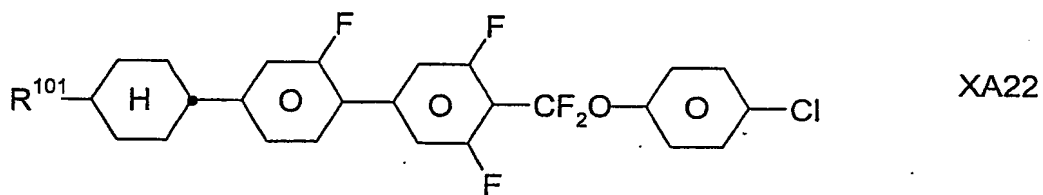
10



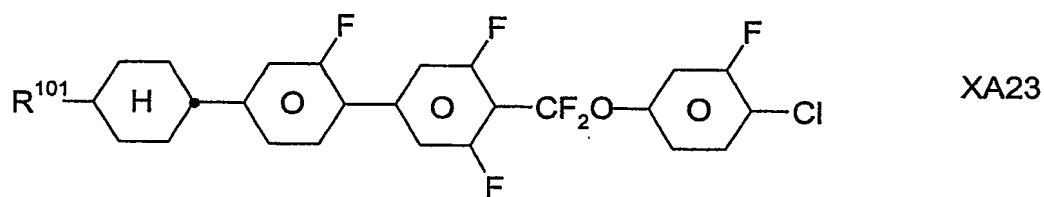
15



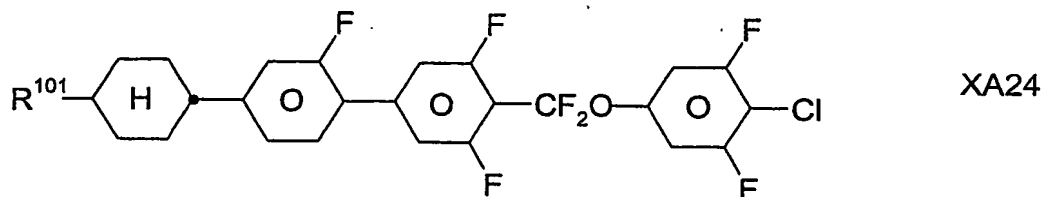
20



25



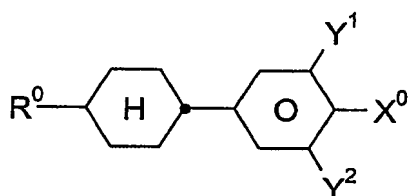
30



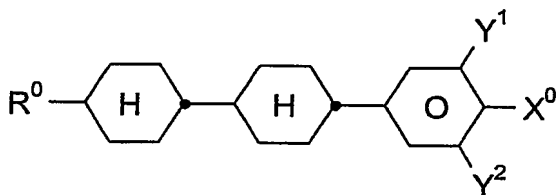
35

Dabei ist R^{101} wie oben für die Formeln X und XA definiert und bedeutet vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen, insbesondere CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_7H_{15}$, ferner 1E- oder 3-Alkenyl, insbesondere $CH_2=CH$, $CH_3CH=CH$, $CH_2=CHCH_2CH_2$, $CH_3CH=CH-CH_2CH_2$.

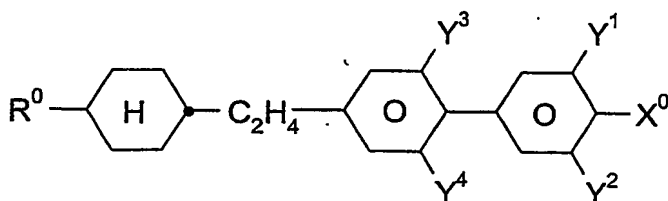
Ferner ist es bevorzugt, daß das erfindungsgemäße Medium zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formeln XI bis XVII:



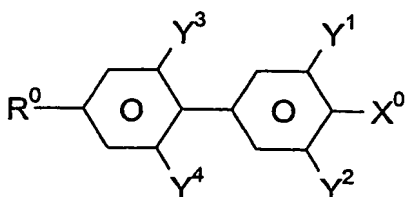
XI



XII

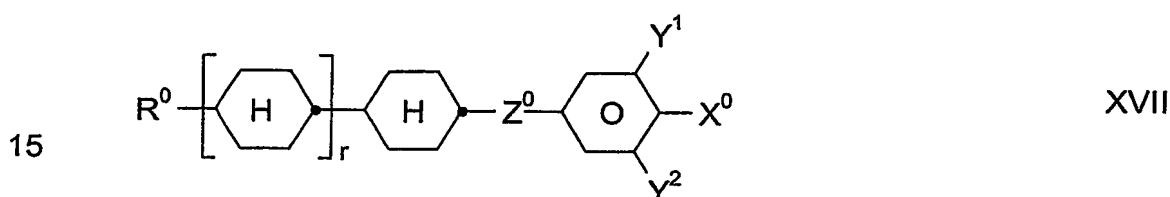
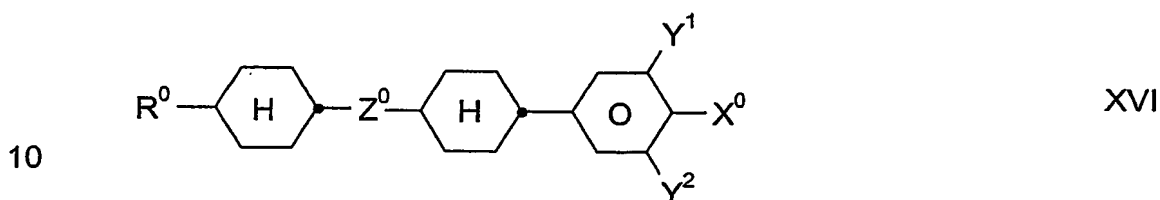
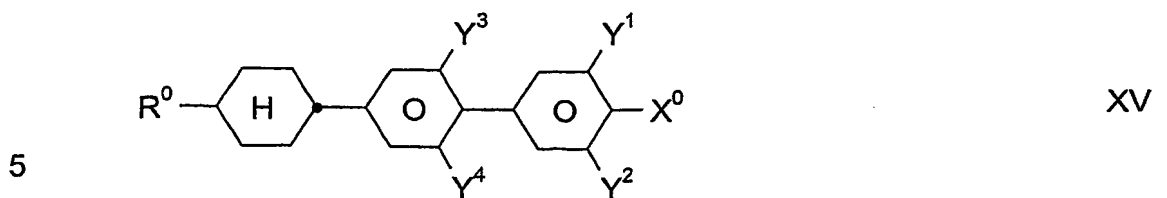


XIII



XIV

- 50 -



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

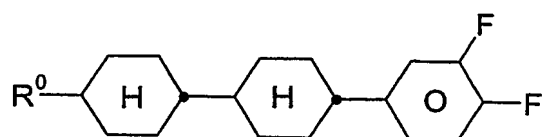
- 20 R^0 H, n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen;
- X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkoxy mit bis zu 6 C-Atomen;
- Z^0 $-C_2F_4-$, $-CF=CF-$, $-C_2H_4-$, $-(CH_2)_4-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-OCH_2-$ oder $-CH_2O-$;
- 25 Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F; und
- r 0 oder 1.

30 (Einige Verbindungen der Formeln XI, XII, XIV, XV und XVII können - bei entsprechender Auswahl von X^0 , Z^0 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 und r - jeweils eine Gruppe von Verbindungen der Formel I (und/oder der Formel IA) bilden. In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind die Verbindungen der Formel I (oder, bezüglich bestimmter Verbindungen der Formeln XII, XV und XVII, auch der Formel IA) aus den Gruppen

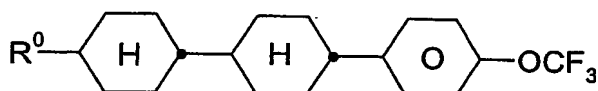
35 ausgewählt, die durch die Verbindungen der Formeln XI, XII, XIV, XV und XVII gebildet werden; dies gilt insbesondere für Verbindungen der Formeln

XII, XV und XVII mit $Y^1 = F$, $Y^2 = H$ oder F und gegebenenfalls $Z^0 = -CF_2O-$. In anderen, besonders bevorzugten Ausführungsformen sind eine oder mehrere Verbindungen der Formeln XI, XII, XIV, XV und/oder XVII neben wenigstens einer Verbindung der Formel I oder insbesondere der Formel IA, die nicht durch die Formeln XI, XII, XIV, XV und/oder XVII dargestellt wird, in den erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.)

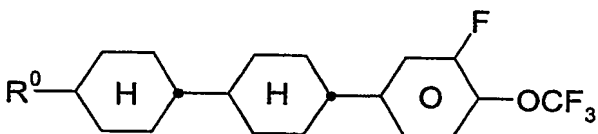
Bevorzugte Verbindungen der Formel XII sind:



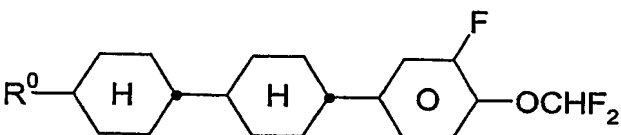
XIIa



XIIb



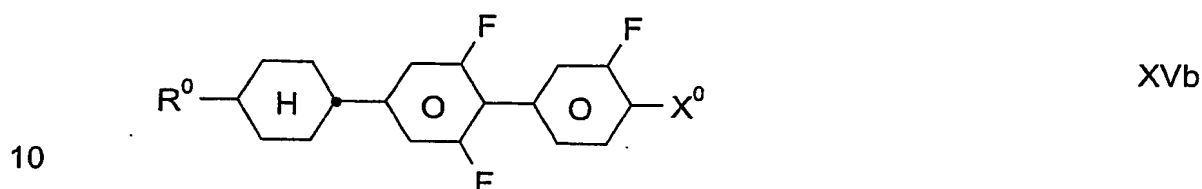
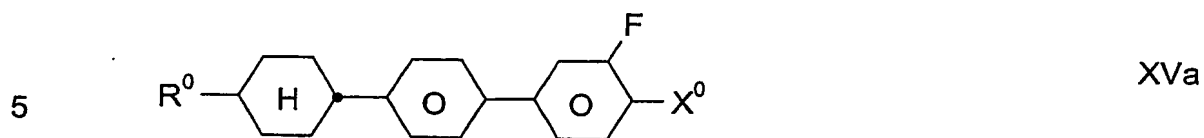
XIIc



XIIId

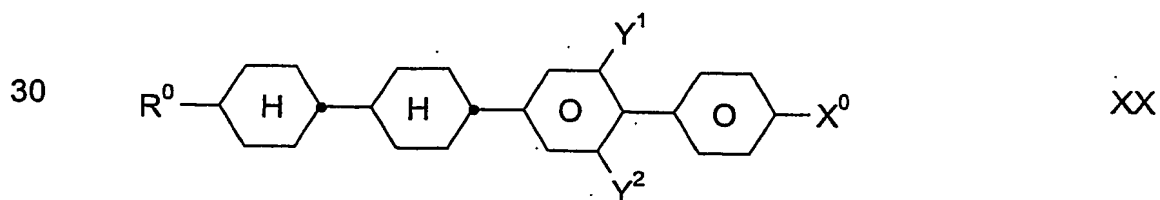
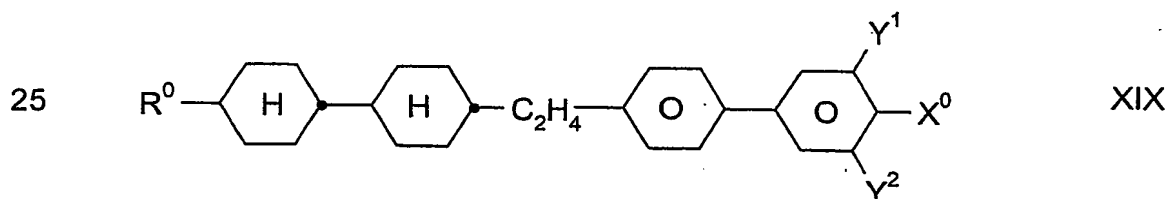
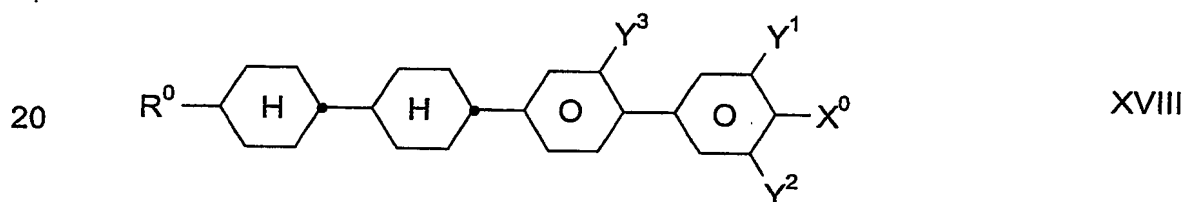
wobei R^0 die oben angegebene Bedeutung hat.

Bevorzugte Verbindungen der Formel XV sind:

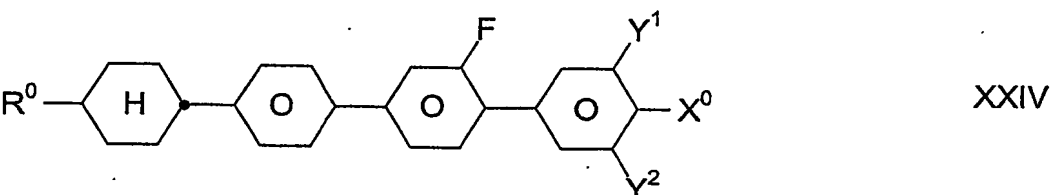
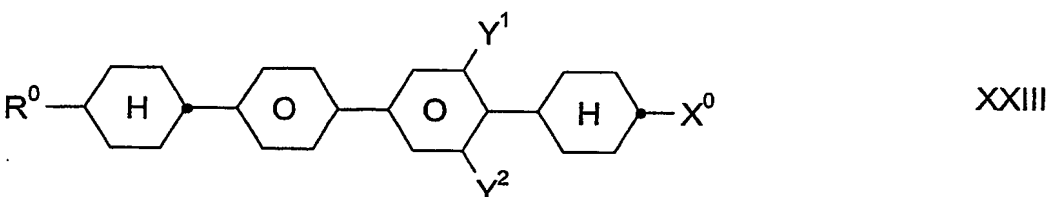
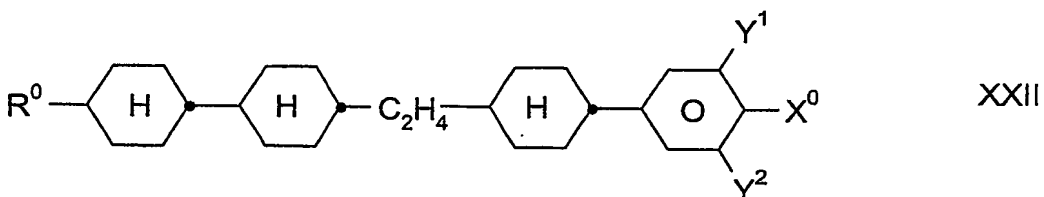
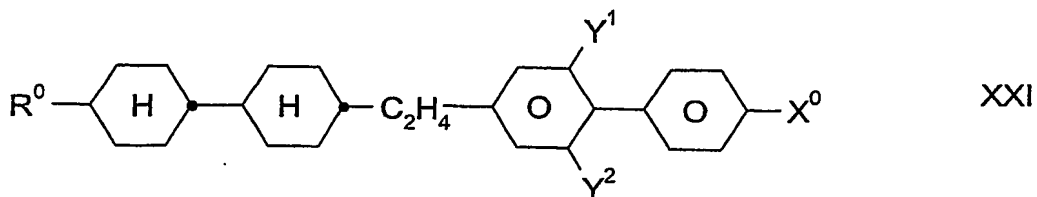


wobei R^0 die oben angegebene Bedeutung hat.

15 Das Medium enthält vorzugsweise zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XVIII bis XXIV:



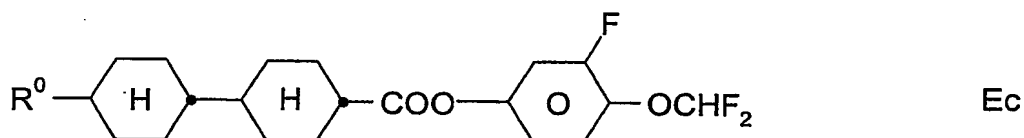
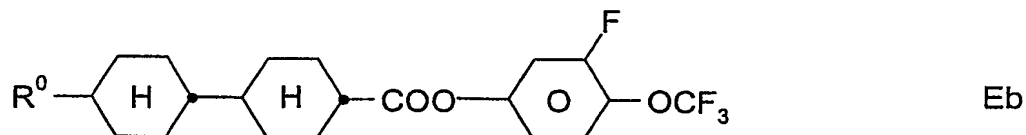
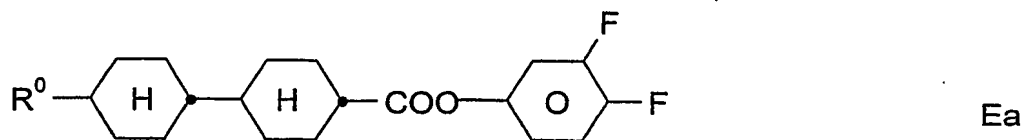
- 53 -



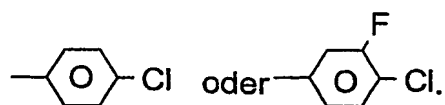
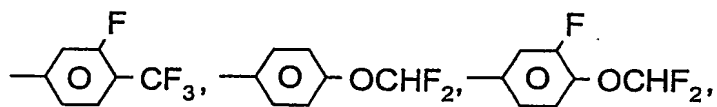
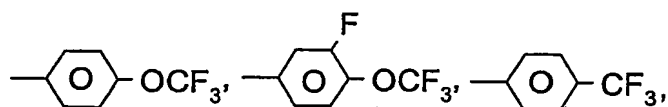
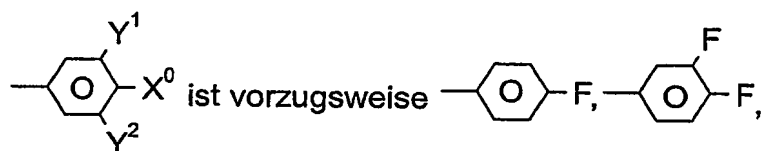
25 worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander wie oben für eine der Formeln XI bis XVII definiert sind. Y^3 bedeutet H oder F. X^0 ist vorzugsweise F, Cl, CF_3 , OCF_3 oder $OCHF_2$. R^0 bedeutet vorzugsweise Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen.

30 Das Medium enthält bevorzugt zusätzlich eine oder mehrere Ester-Verbindungen der Formeln Ea bis Ec (sofern sie nicht bereits als Verbindung(en) der Formel I bzw. IA enthalten ist/sind)

- 54 -



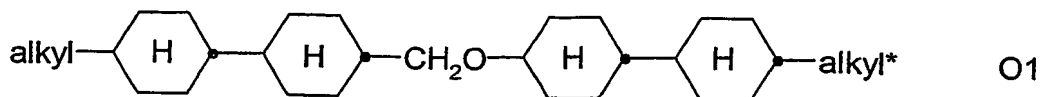
worin R^0 wie oben für eine der Formeln XI bis XVII definiert ist.



30 Das Medium enthält zusätzlich ein, zwei, drei oder mehr, vorzugsweise zwei oder drei, Verbindungen der Formel O1

35

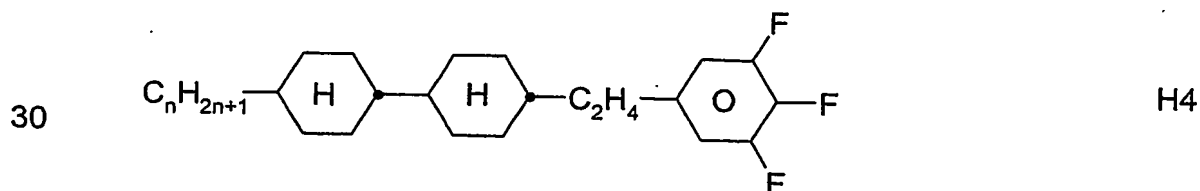
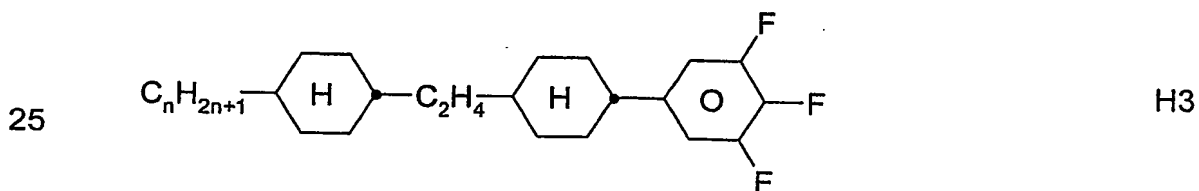
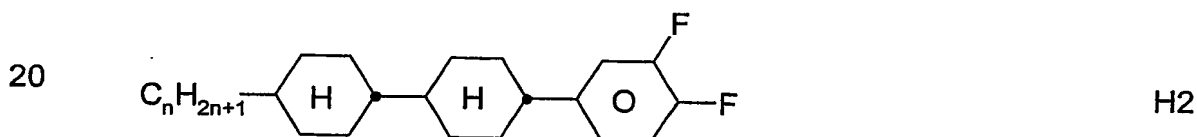
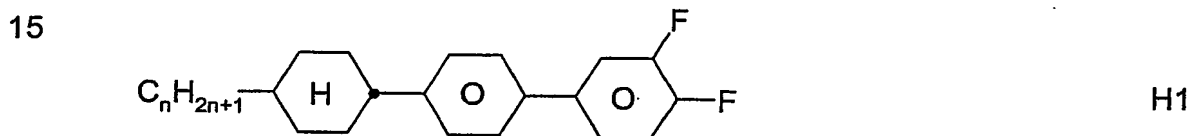
- 55 -



- 5 worin "alkyl" und "alkyl*" jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1-9 C-Atomen sind.

Der Anteil der Verbindungen der Formel O1 in den erfindungsgemäßen Mischungen beträgt vorzugsweise 5-10 Gew.-%.

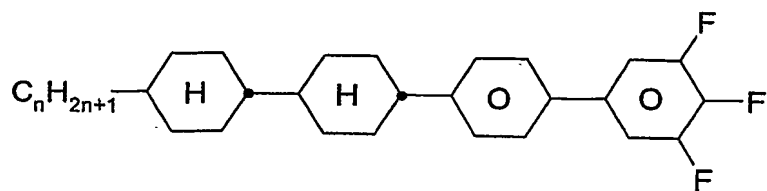
- 10 Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder drei, ferner vier, Homologe der Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe H1 bis H12 (mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$):



35

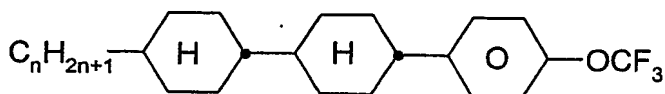
- 56 -

5



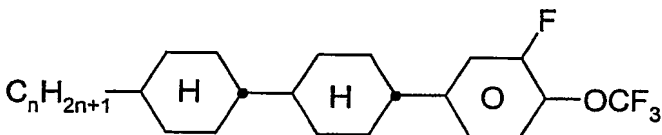
H5

10



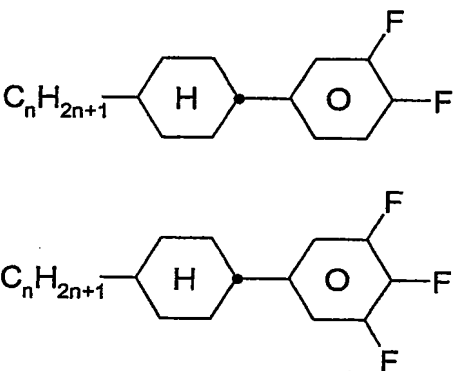
H6

15



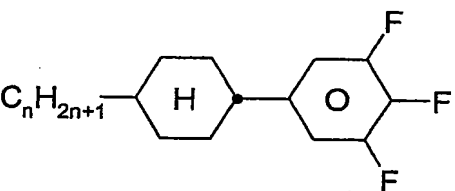
H7

20



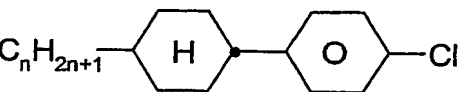
H8

25



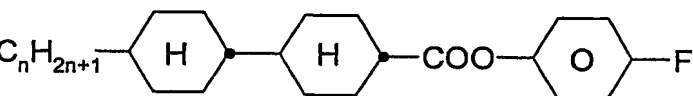
H9

30

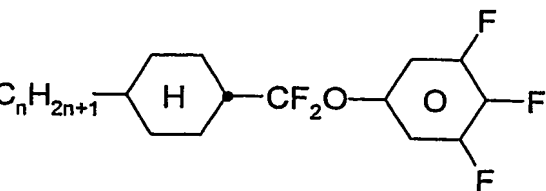


H10

35



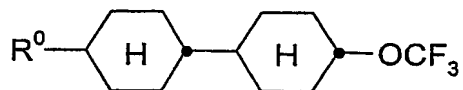
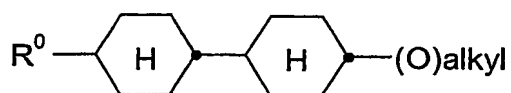
H11



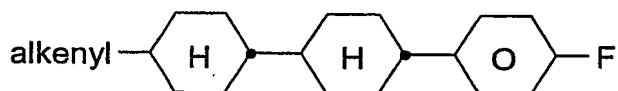
H12

Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus Verbindungen der Formeln RI bis RIX:

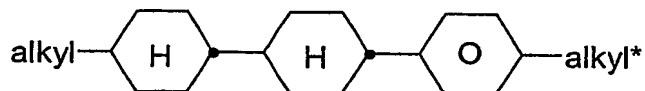
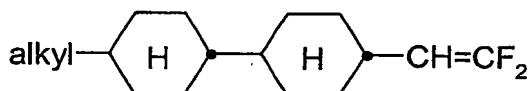
5



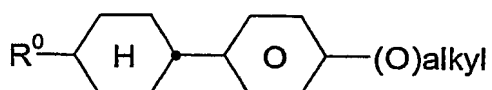
10



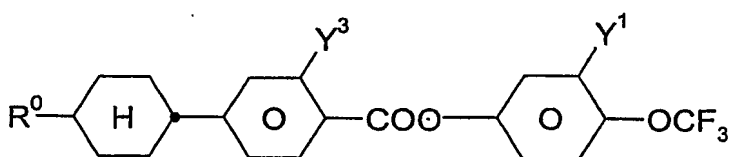
15



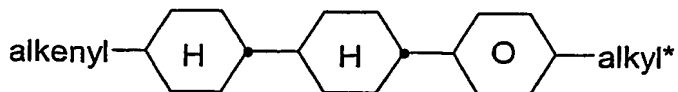
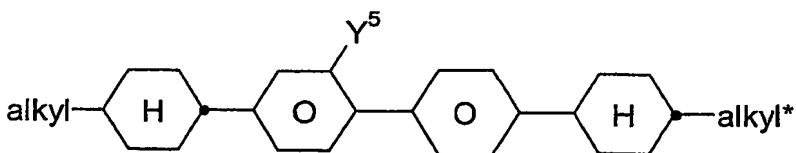
20



25



30

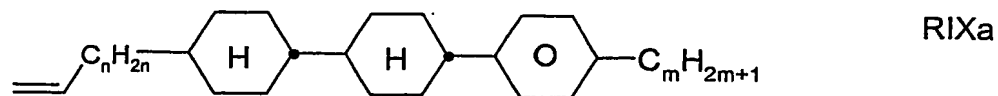
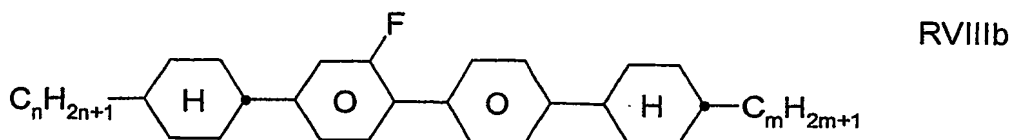
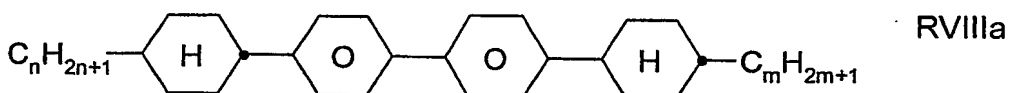
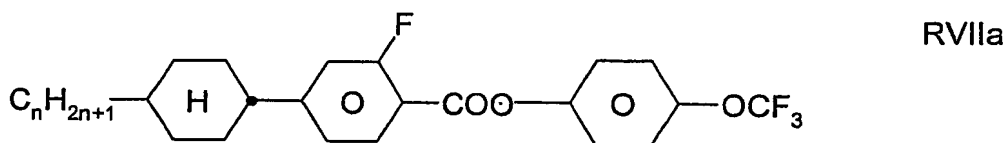
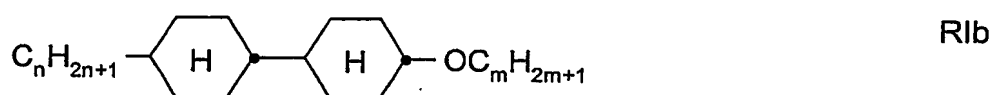
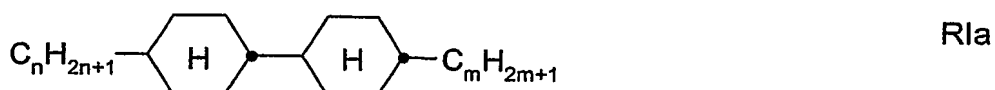


worin

35

R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen bedeuten;
 Y^1 , Y^3 und Y^5 unabhängig voneinander H oder F bedeuten;
 "alkyl" und "alkyl*" jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1-9 C-Atomen bedeuten;
 "alkenyl" einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit bis zu 9 C-Atomen bedeutet.

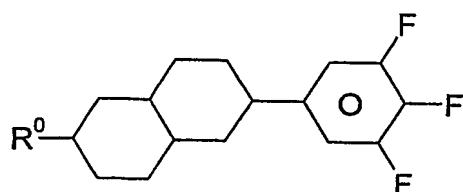
Das Medium enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Formeln:



worin n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeuten. Vorzugsweise sind n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, im Falle von Formel RIXa ist n insbesondere 2.

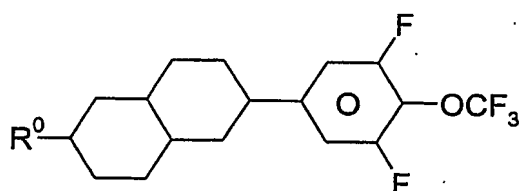
In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Medium eine oder mehrere Verbindungen mit anellierten Ringen der Formeln AN1 bis AN11 enthält:

5



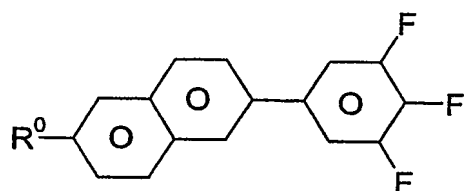
AN1

10



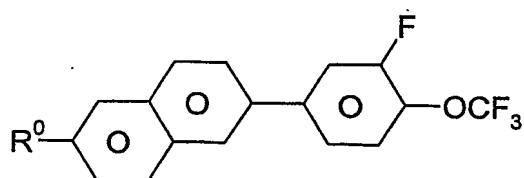
AN2

15



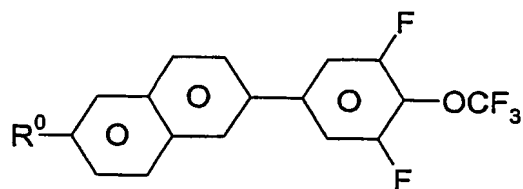
AN3

20



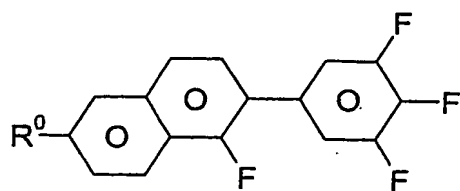
AN4

25



AN5

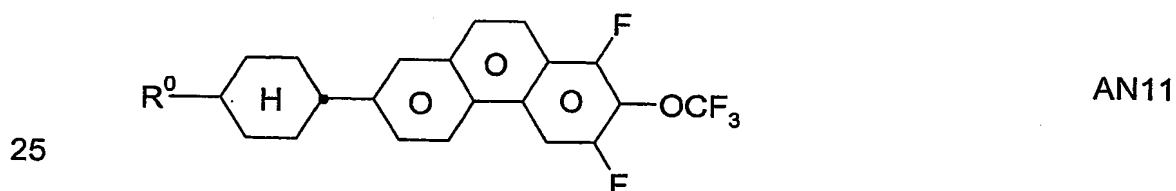
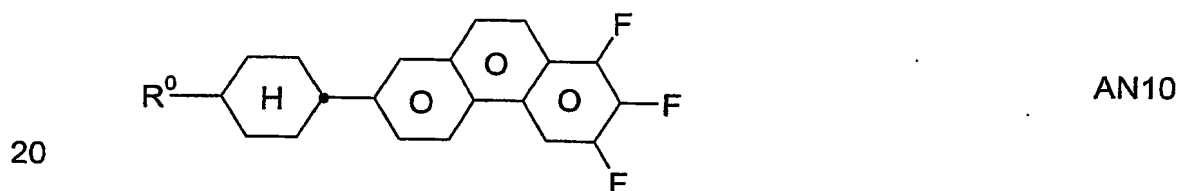
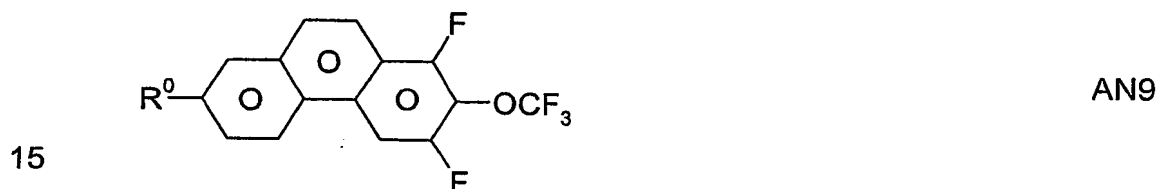
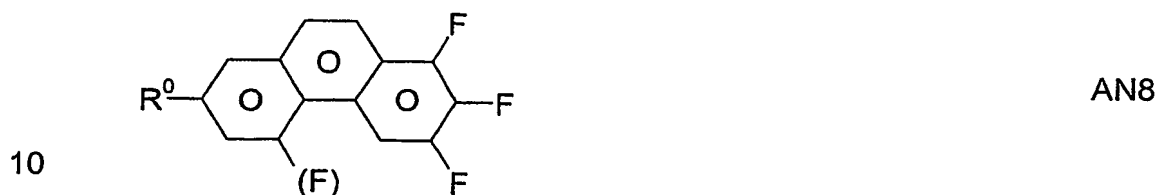
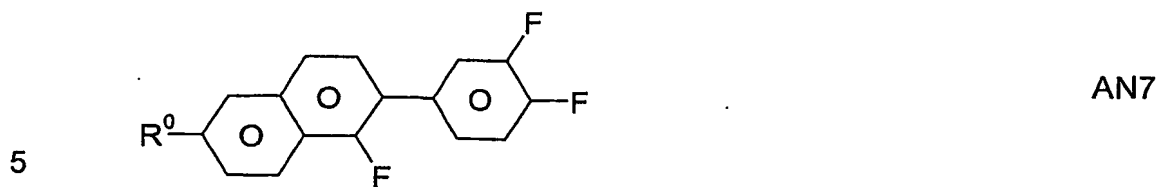
30



AN6

35

- 60 -



worin R^0 die oben angegebenen Bedeutungen hat.

30 Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Medien mit Verbindungen der Formeln I und II im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln III, IV, V, VI, VII und/oder VIII sowie der Formeln IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI und/oder XVII, zu sehr guter UV-Stabilität, zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung und zu hohen Werten für die
35 VHR (100 °C) führen, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit

tieften Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Die Verbindungen der Formeln I bis XVII sind stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

5

Die Begriffe "Alkyl", "alkyl", "Alkyl*" und "alkyl*" umfassen - sofern sie nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert sind - geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-12, vorzugsweise 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

10

Die Begriffe "Alkenyl" und "alkenyl" umfassen - sofern sie nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert sind - geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-12, vorzugsweise 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele besonders bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

15

20

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

25

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C_nH_{2n+1}-O-(CH₂)_m, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

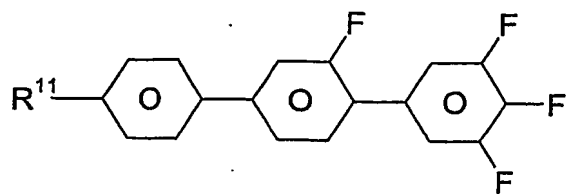
30

35

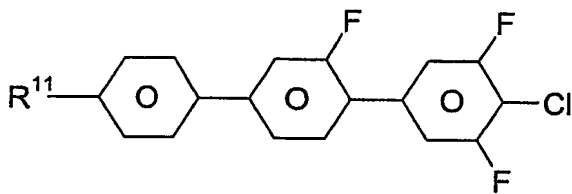
Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R^0 und X^0 können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

Eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k_{33}/k_{11} ermöglichen z.B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

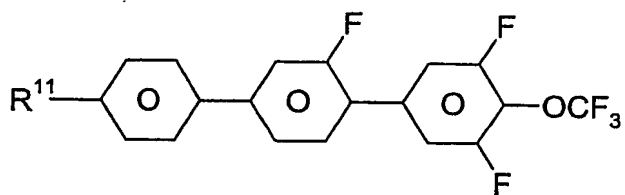
Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung betrifft solche erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien, die in einer Flüssigkristallmischung enthalten sind, welche sich durch einen hohen Wert der optischen Anisotropie Δn , vorzugsweise von $> 0,16$, insbesondere von $> 0,20$, auszeichnen. Derartige sogenannte "High Δn "-Flüssigkristallmischungen finden insbesondere Anwendung in OCB- (Optical Compensated Birefringence), PDLC- (Polymer Dispersed Liquid Crystal), TN- und STN-Zellen, insbesondere zur Erzielung geringer Schichtdicken in TN- und STN-Zellen zur Verkürzung von Schaltzeiten. In diesen "High Δn "-Flüssigkristallmischungen umfaßt das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium neben wenigstens einer Verbindung der Formel II solche Verbindungen der Formel I, die zur Steigerung der optischen Anisotropie Δn beitragen. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Verbindungen der Formel I um eine oder mehrere der folgenden Verbindungen:



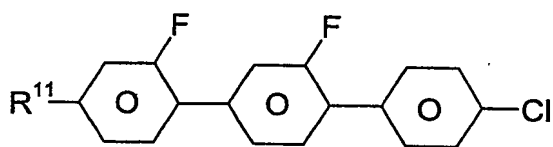
IA40



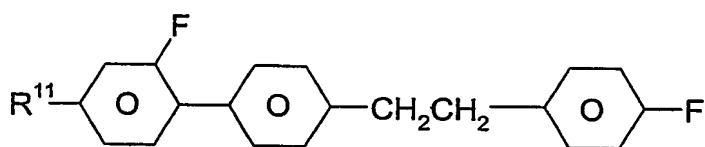
IA41



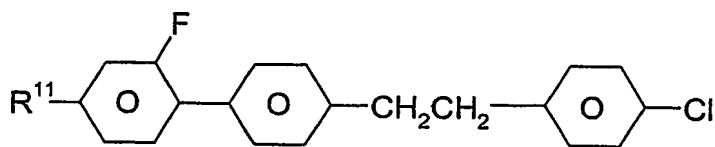
IA42



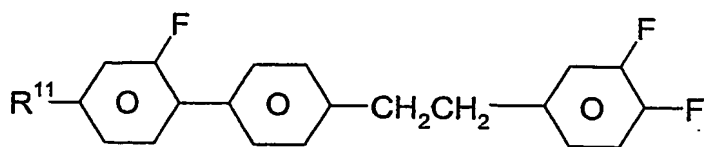
I2



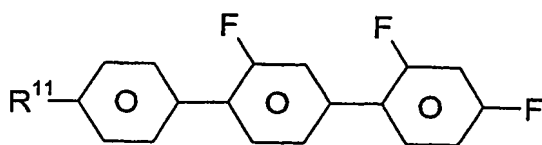
I3



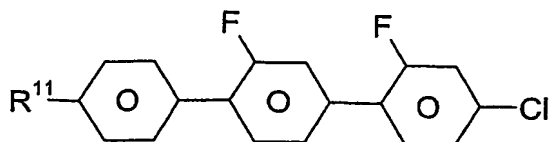
I4



I5



I7



18

5 Dabei ist R¹¹ wie oben für die Formeln I und IA definiert. Diese erfindungsgemäßen Medien können ferner weitere Verbindungen, insbesondere der Formeln III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI und/oder XVII, enthalten, sofern die resultierende Mischung einen
10 für die bevorzugte Verwendung als "High Δn"-Mischung ausreichend hohen Wert der optischen Anisotropie Δn aufweist.

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV + V + VI + VII + VIII (gegebenenfalls + IX + X + XI + XII + XIII + XIV + XV + XVI + XVII) hängt weitgehend von den gewünschten
15 Eigenschaften, insbesondere in Abhängigkeit von der gewünschten Verwendung, von der Wahl dieser Komponenten und der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

20 Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XVII in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften.

25 Die einzelnen Verbindungen der oben genannten Formeln und Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt oder analog zu den bekannten Verbindungen präparativ zugänglich.

30 Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektroden Grundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwand-
35

lungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

5 Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrehten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

10 Anzeigevorrichtungen können mit der das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium enthaltenden Flüssigkristallmischung in herkömmlicher Weise, insbesondere jedoch nach der "One-drop filling method" befüllt werden.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, 20 beispielsweise durch Destillation.

25 Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

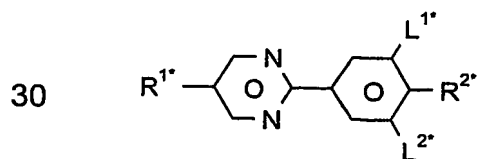
30 In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Akronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen; n und m sind ganze Zahlen und bedeuten vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Akronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt von Akronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die 35 Substituenten R^1 , R^2 , L^1 und L^2 :

- 66 -

	Code für R ^{1*} , R ^{2*} , L ^{1*} , L ^{2*}	R ^{1*}	R ^{2*}	L ^{1*}	L ^{2*}
5	nm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
	nO.m	OC _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
	nOm	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	H	H
	n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	F	H
10	nN.F.F	C _n H _{2n+1}	CN	F	F
	nF	C _n H _{2n+1}	F	H	H
	nCL	C _n H _{2n+1}	Cl	H	H
	nF.F	C _n H _{2n+1}	F	F	H
15	nF.F.F	C _n H _{2n+1}	F	F	F
	nmF	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	F	H
	nCF ₃	C _n H _{2n+1}	CF ₃	H	H
	nOCF ₃	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	H
	nOCF ₃ .F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	F	H
20	n-Vm	C _n H _{2n+1}	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H
	nV-Vm	C _n H _{2n+1} -CH=CH-	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H

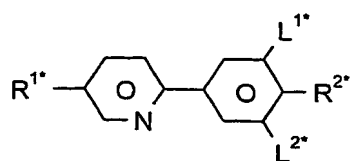
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

25

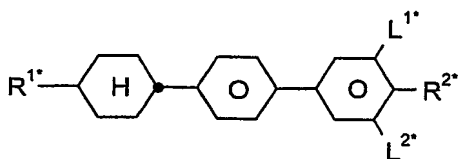
Tabelle A:**PYP**

35

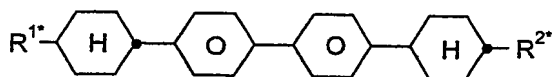
- 67 -



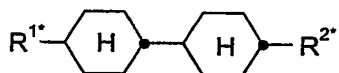
5

PYRP

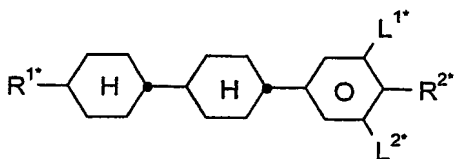
10

BCH

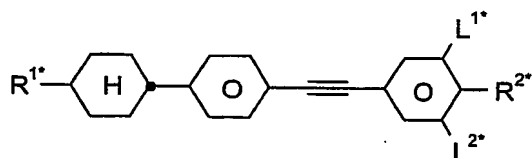
15

CBC**CCH**

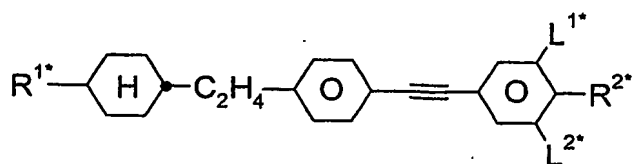
20

**CCP**

25

**CPTP**

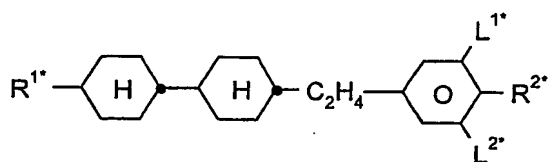
30



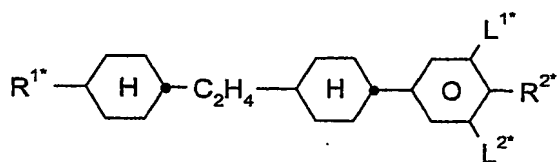
35

CEPTP

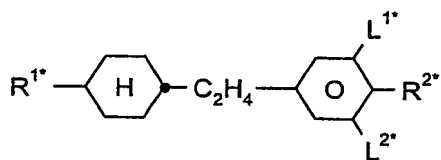
- 68 -



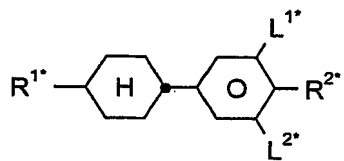
5

ECCP

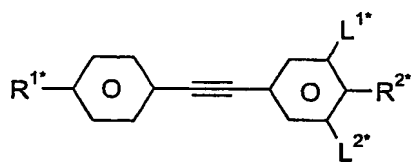
10

CECF

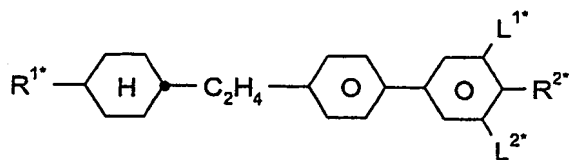
15

EPCH

20

PCH

25

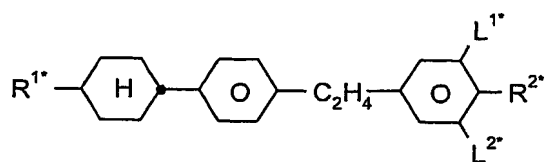
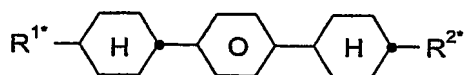
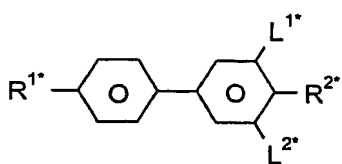
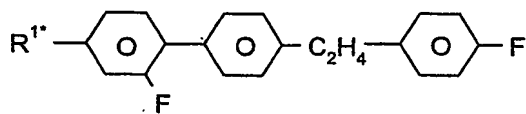
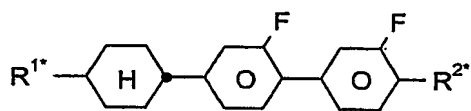
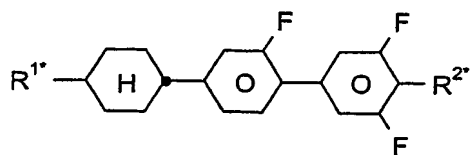
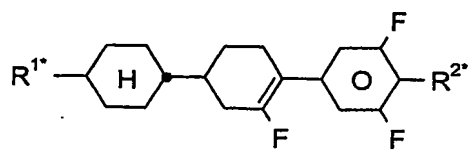
PTP

30

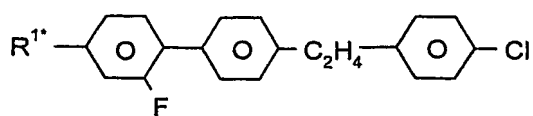
BECH

35

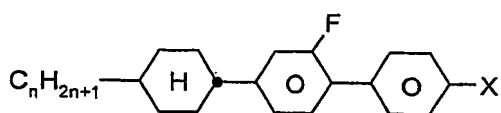
- 69 -

**EBCH****CPC****B****FET-nF****CGG****CGU****CFU**

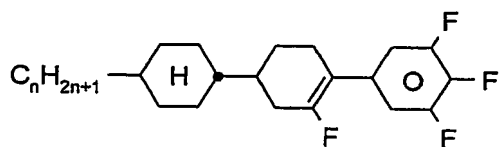
- 70 -

**FET-nCL**

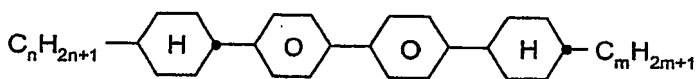
5

Tabelle B:**BCH-n.Fm**

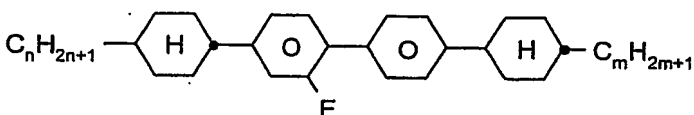
10

**CFU-n-F**

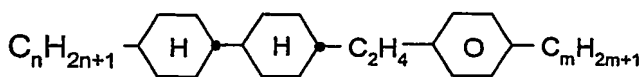
15

**CBC-nm**

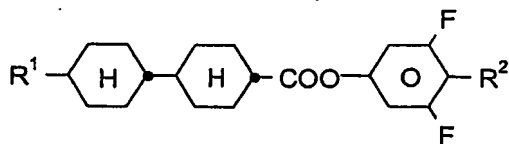
20

**CBC-nmF**

25

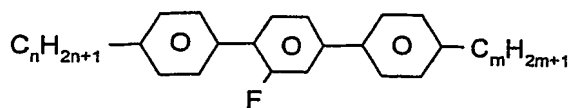
**ECCP-nm**

30

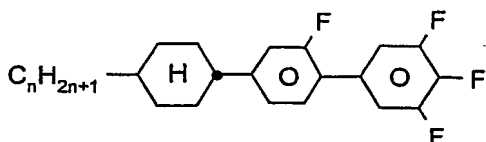
**CCZU-n-F**

35

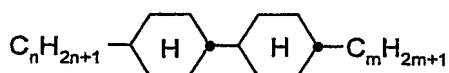
- 71 -

**T-nFm**

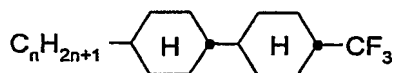
5

**CGU-n-F**

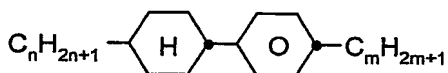
10

**CCH-nm**

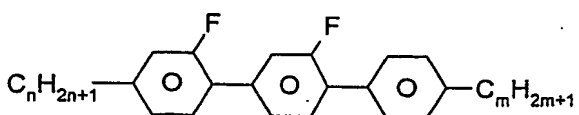
15

**CCH-nCF3**

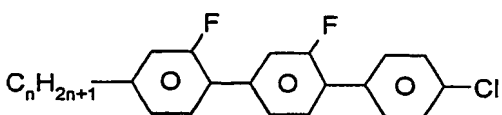
20

**PCH-nm**

25

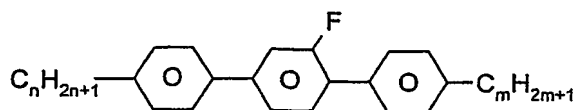
**GGP-n-m**

30

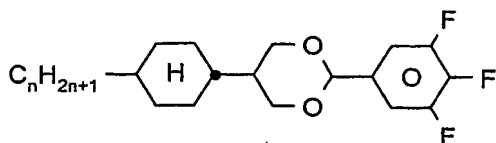
**GGP-n-CL**

35

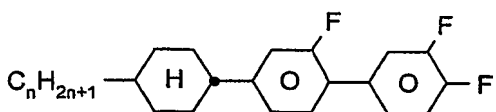
- 72 -

**PGP-n-m**

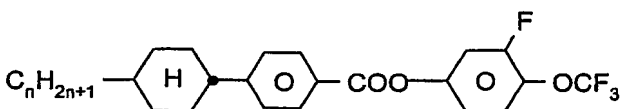
5

**CDU-n-F**

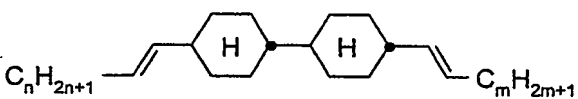
10

**CGG-n-F**

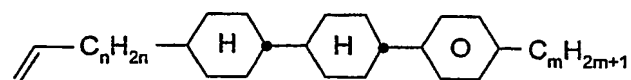
15

**CPZG-n-OT**

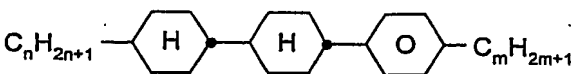
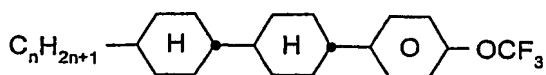
20

**CC-nV-Vm**

25

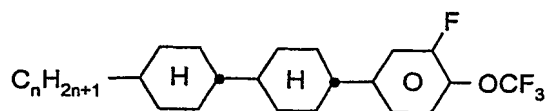
**CCP-Vn-m**

30

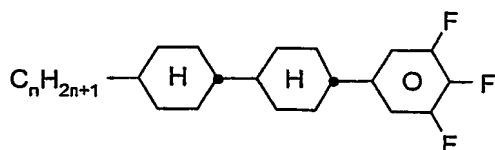
**CCP-nm****CCP-nOCF₃**

35

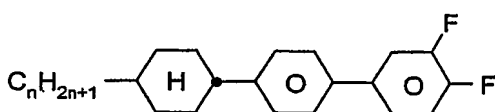
- 73 -

**CCP-nOCF₃.F**

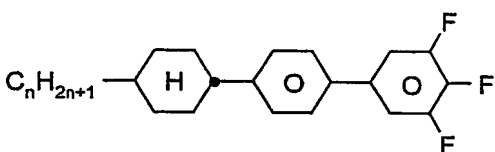
5

**CCP-nF.F.F**

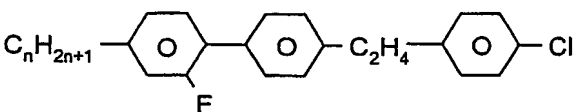
10

**BCH-nF.F**

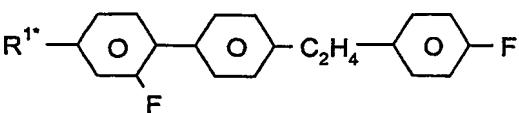
15

**BCH-nF.F.F**

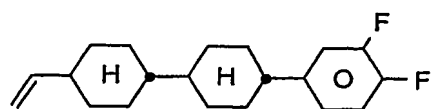
20

**FET-nCL**

25

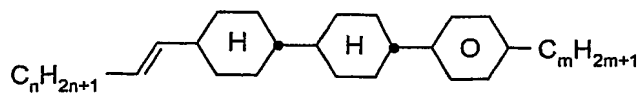
**FET-nF**

30

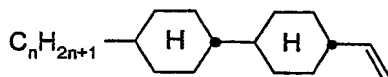
**CCG-V-F**

35

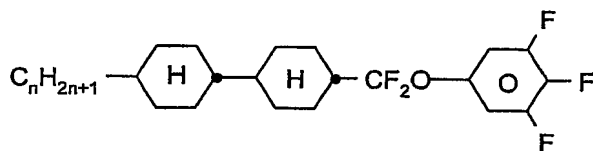
- 74 -

**CCP-nV-m**

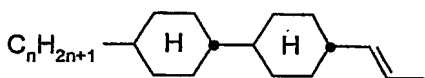
5

**CC-n-V**

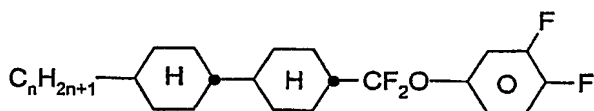
10

**CCQU-n-F**

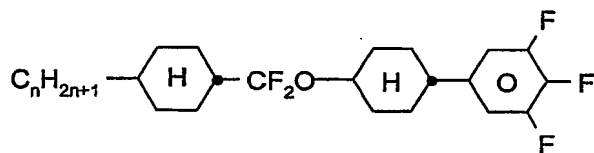
15

**CC-n-V1**

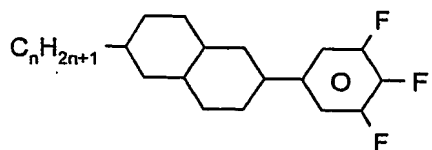
20

**CCQG-n-F**

25

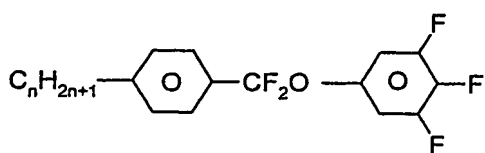
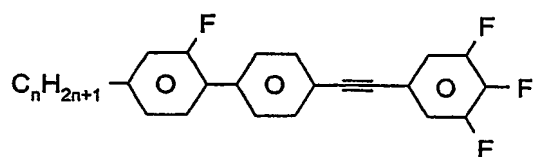
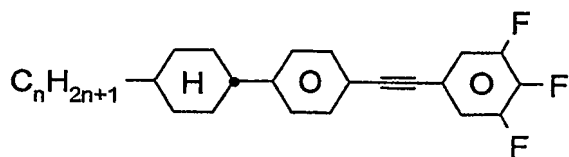
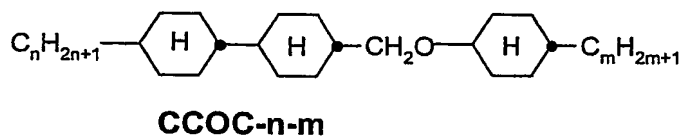
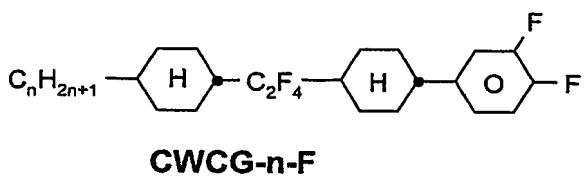
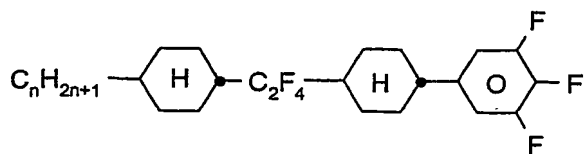
**CQCU-n-F**

30

**DecU-n-F**

35

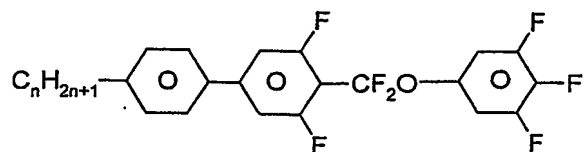
- 75 -



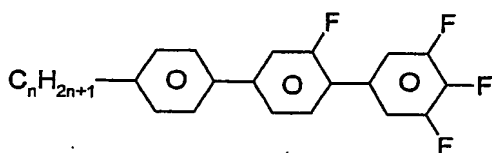
35

- 76 -

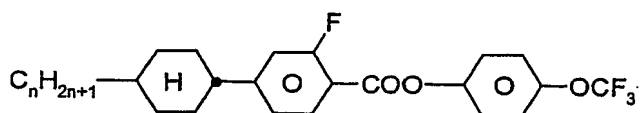
5

**PUQU-n-F**

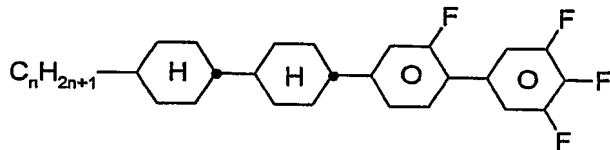
10

**PGU-n-F**

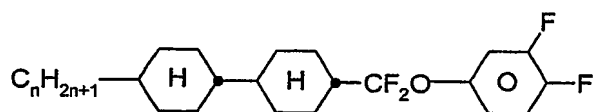
15

**CGZP-n-OT**

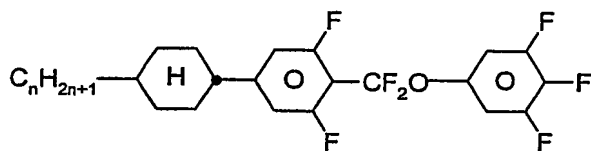
20

**CCGU-n-F**

25

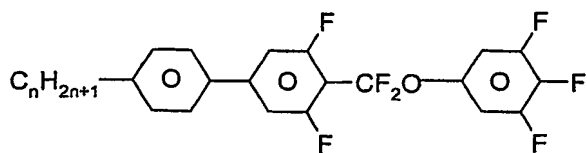
**CCQG-n-F**

30

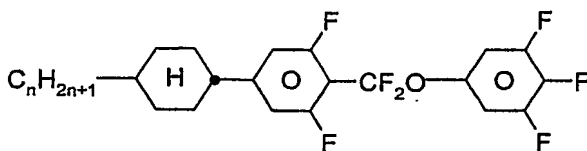
**CUQU-n-F**

35

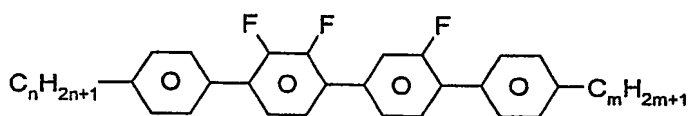
- 77 -



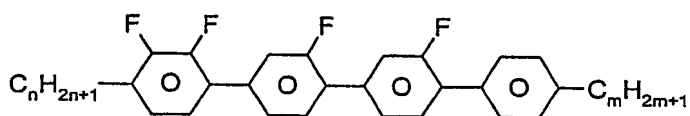
5

PUQU-n-F

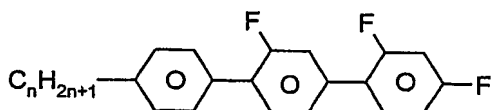
10

CUQU-n-F

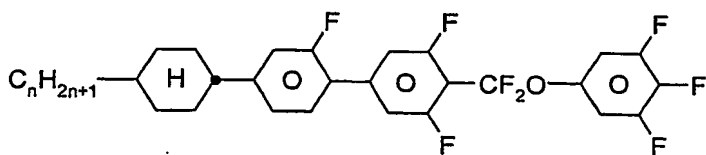
15

PYGP-n-m

20

YGGP-n-m

25

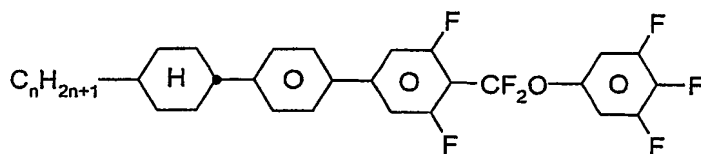
PGIGI-n-F

30

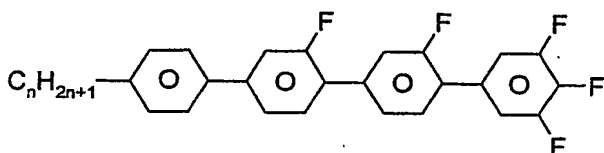
CGUQU-n-F

35

- 78 -



5

CPUQU-n-F

10

PGGU-n-F

Besonders bevorzugt sind flüssigkristalline Mischungen, die neben den Verbindungen der Formeln I und II mindestens eine, zwei, drei oder vier Verbindungen aus der Tabelle B enthalten.

15

20

25

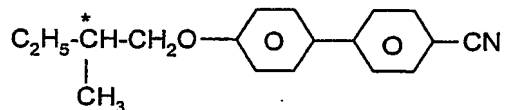
30

35

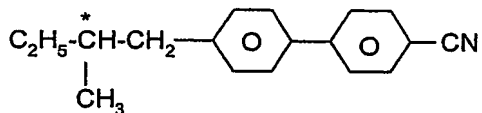
Tabelle C:

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

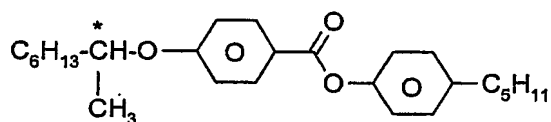
5

**C 15**

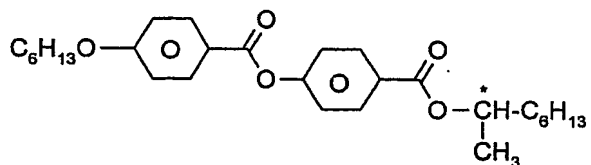
10

**CB 15**

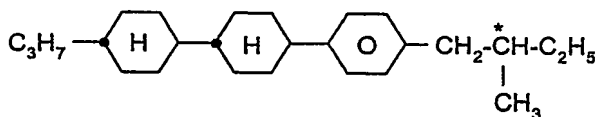
15

**CM 21**

20



25

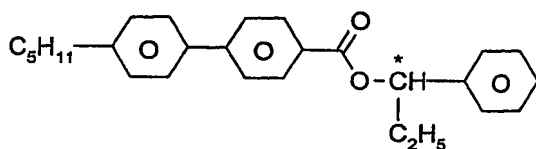
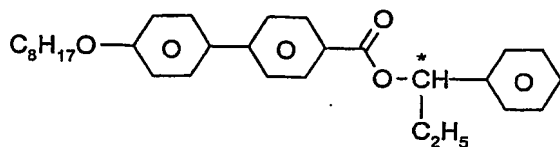
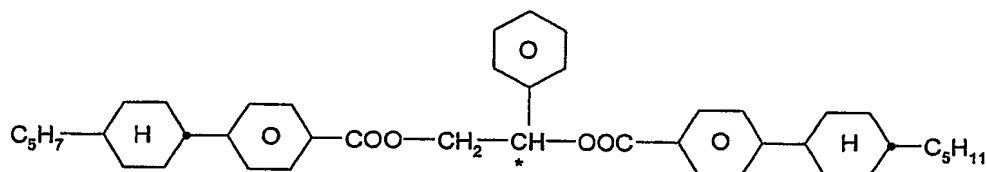
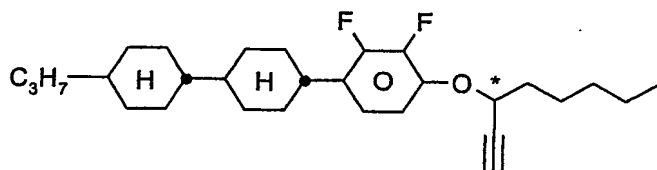
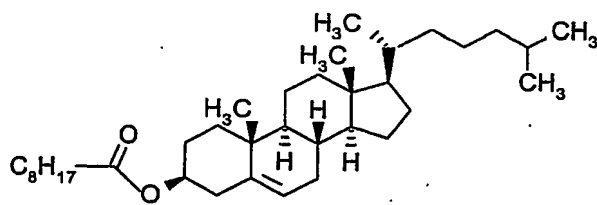
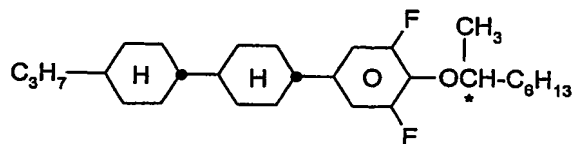
R/S-811

30

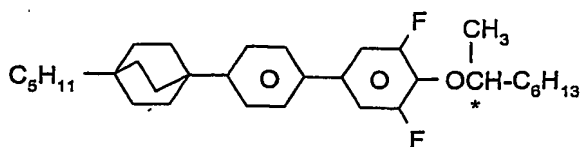
CM 44

35

- 80 -

**CM 45****CM 47****R/S-1011****R/S-3011****CN****R/S-2011**

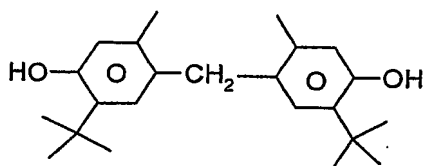
- 81 -

**R/S-4011**

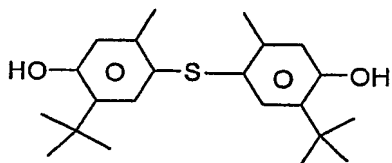
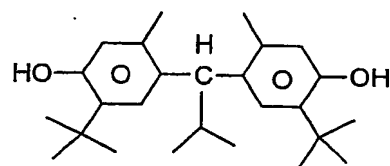
5

Tabelle D

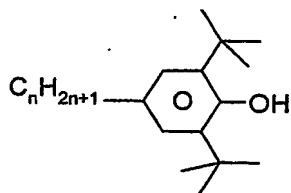
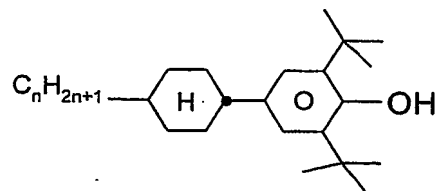
10 Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt.



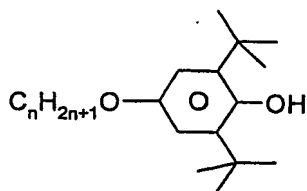
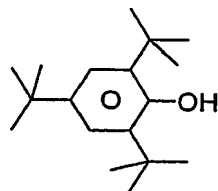
15



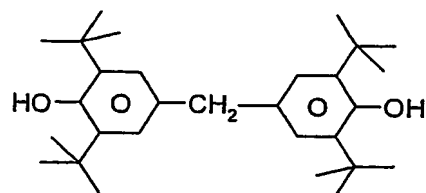
20



25



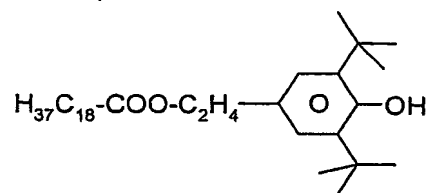
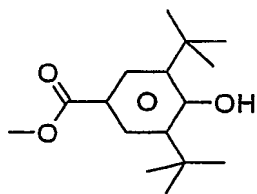
30



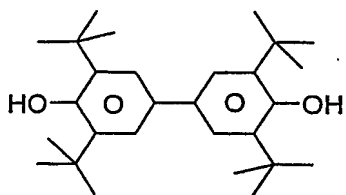
35

- 82 -

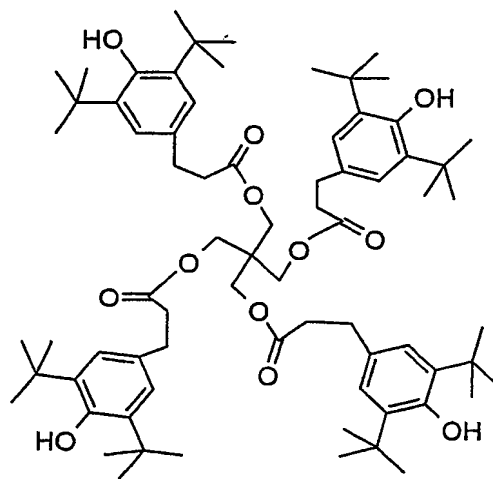
5



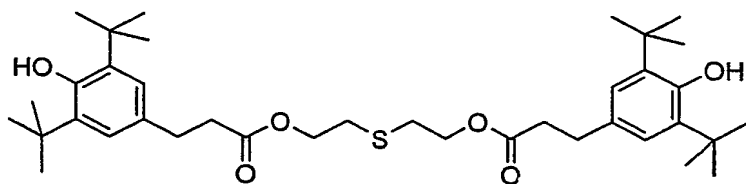
10



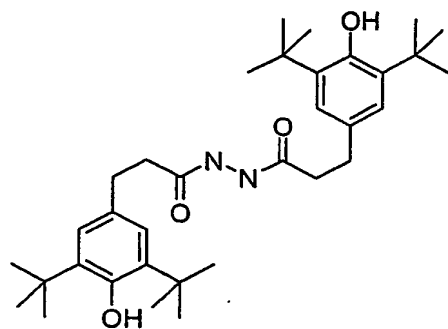
15



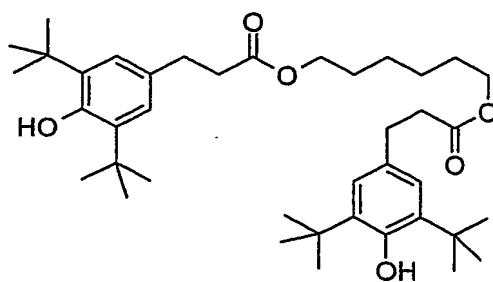
20



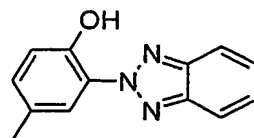
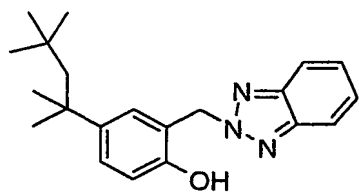
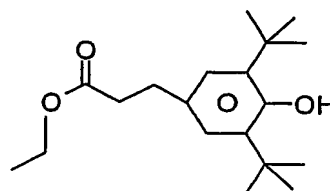
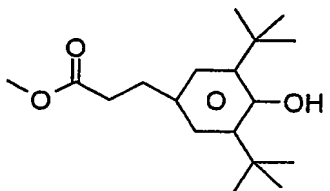
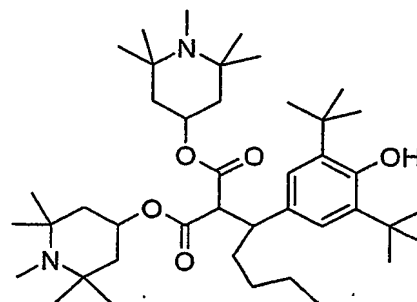
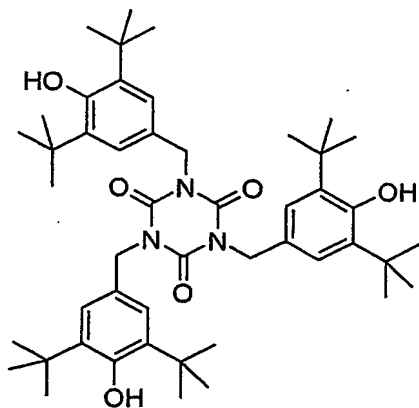
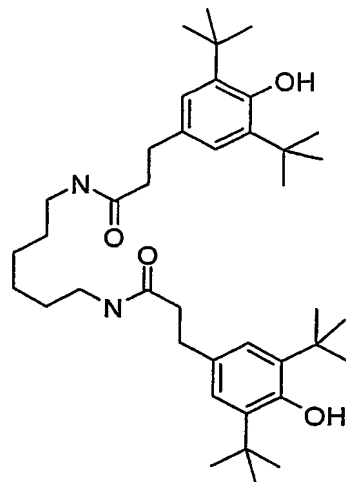
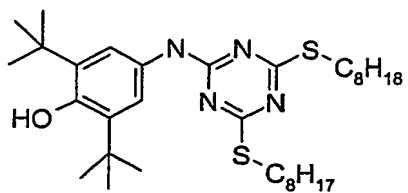
25



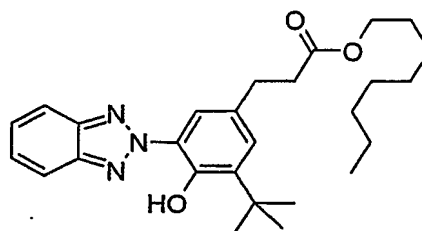
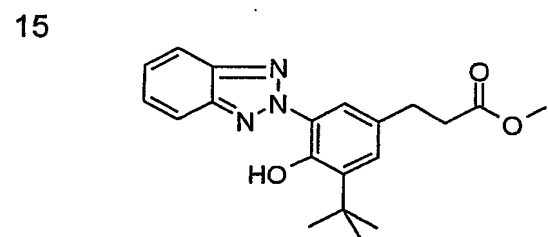
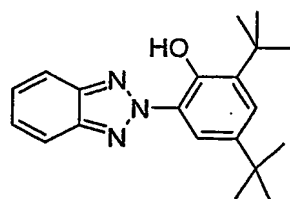
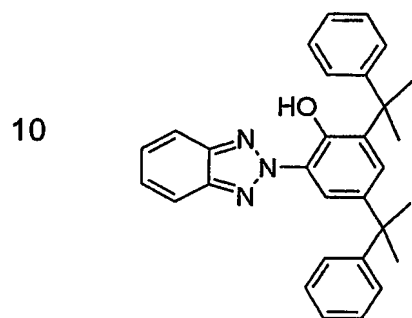
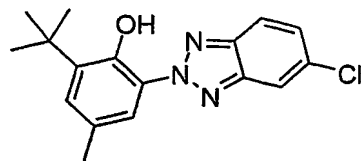
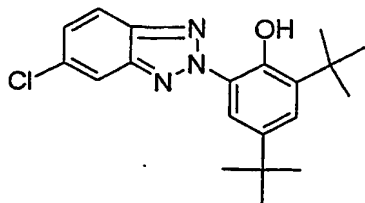
30



35



- 84 -

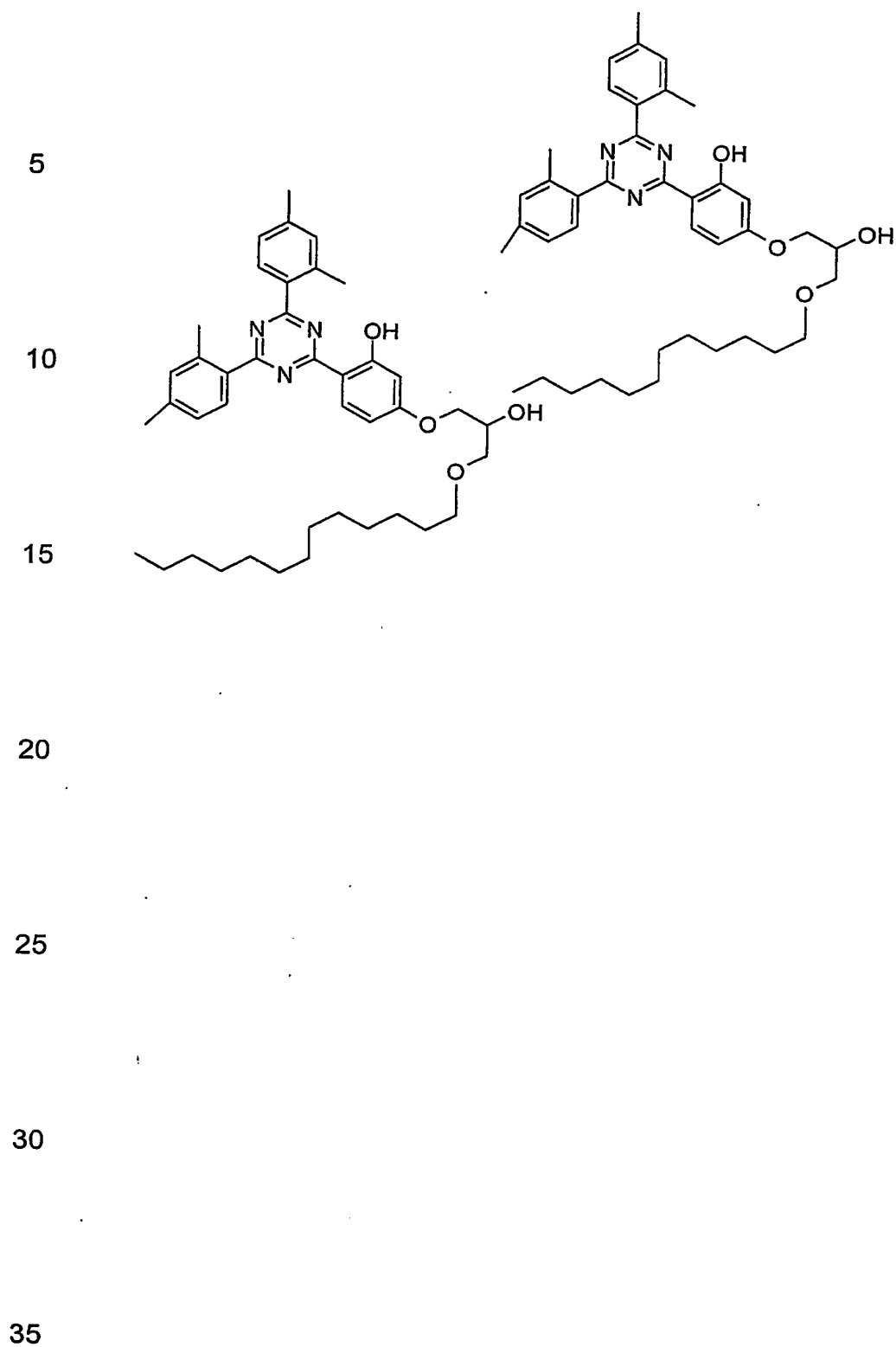


25

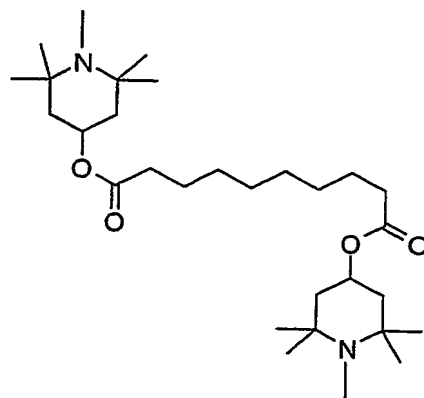
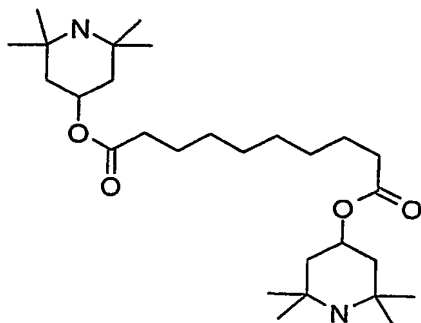
30

35

- 85 -



- 86 -



Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. Klärpunkt. Ferner bedeuten K beziehungsweise C = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. S_c bedeutet eine smektische C Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. V₁₀ bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,0fachen Wert von V₁₀. Δn bezeichnet die optische Anisotropie (Δn = n_e - n_o, wobei n_e der Brechungsindex des außerordentlichen und n_o der Brechungsindex des ordentlichen Strahls ist) (589 nm, 20 °C). Δε bezeichnet die dielektrische Anisotropie (Δε = ε_{||} - ε_⊥, wobei ε_{||} die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ε_⊥ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet) (1kHz, 20 °C). Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem d · Δn-Wert von 0,5 μm) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die Fließviskosität ν₂₀ (mm²/sec) wurde bei 20 °C bestimmt. Die Rotationsviskosität γ₁ [mPa·s] wurde ebenfalls bei 20 °C bestimmt. SR bezeichnet den spezifischen Widerstand [Ω·cm]. Die Voltage Holding Ratio VHR wurde unter thermischer Belastung bei 100 °C bzw. unter UV-Bestrahlung (Wellenlänge > 300 nm; Bestrahlungsstärke 765 W/m²) für 2 h bestimmt. Zur experimentellen Bestimmung der physikalischen Parameter wurde gemäß "Licristal, Physical Properties Of Liquid Crystals, Description of the measurement methods", Hrsg. W. Becker, Merck KGaA, Darmstadt, überarbeitete Ausgabe, 1998, verfahren.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

Beispiele**Beispiel 1**

a) ohne Verbindung der Formel II: Mischung M1

5	CCP-2OCF3.F	14,00 %	S→N [°C]:	< -30
	CCP-2F.F.F	10,00 %	Klärpunkt [°C]:	+85
	CCP-3F.F.F	14,00 %	n _e [589 nm; 20 °C]:	1,5468
	CCP-5F.F.F	6,00 %	n _o [589 nm; 20 °C]:	1,4707
	CCZU-2-F	4,00 %	Δn [589 nm; 20 °C]:	+0,0761
10	CCZU-3-F	17,00 %	ε [1 kHz; 20 °C]:	15,3
	CCZU-5-F	4,00 %	ε _⊥ [1 kHz; 20 °C]:	4,3
	CGU-2-F	6,00 %	Δε [1 kHz; 20 °C]:	+11,0
	CGZP-2-OT	8,00 %	VHR (100 °C):	94,6
	CCH-5CF3	8,00 %	VHR (2h UV-Bestr.):	92,3
15	CCOC-4-3	3,00 %		
	CCOC-3-3	3,00 %		
	CCOC-3-5	3,00 %		

b) mit Verbindung der Formel II:

Es wurden der obigen Mischung M1 verschiedene Mengen einer Verbindung der Formel II zugesetzt und VHR nach 2 h UV-Bestrahlung bestimmt:

25	Mischung	VHR (2h UV-Bestrahlung) [%]
	M1 ohne Verbindung d. Formel II	92,3
	M1 + 0,60 Gew.-% PYGP-4-3	94,7
	M1 + 0,62 Gew.-% YGGP-4-3	94,9
	M1 + 0,69 Gew.-% PYGP-4-4	95,0

Beispiel 2

a) ohne Verbindung der Formel II: Mischung M2

5	GGP-3-CL	9,00	S→N [°C]:	< -20
	GGP-5-CL	24,00	Klärpunkt [°C]:	+100
	PGIGI-3-F	4,00	n_e [589 nm; 20 °C]:	1,7162
	BCH-3F.F	4,00	n_o [589 nm; 20 °C]:	1,5161
	BCH-5F.F	5,00	Δn [589 nm; 20 °C]:	+0,2001
	BCH-3F.F.F	9,00	$\epsilon_{ }$ [1 kHz; 20 °C]:	16,9
10	BCH-5F.F.F	10,00	ϵ_{\perp} [1 kHz; 20 °C]:	4,6
	CBC-33F	3,00	$\Delta\epsilon$ [1 kHz; 20 °C]:	+12,3
	CBC-53F	4,00	k_1 [pN]:	14,5
	CCG-V-F	6,00	k_3 [pN]:	15,3
	PGU-2-F	6,00	k_3/k_1 :	1,05
15	PGU-3-F	7,00	γ_1 [mPa·s; 20 °C]:	327
	FET-2CL	5,00	V_{10} [V]:	1,15
	FET-3CL	4,00		

b) mit Verbindung der Formel II:

Es wurden der obigen Mischung M2 verschiedene Mengen einer Verbindung der Formel II zugesetzt und VHR nach 2 h UV-Bestrahlung bestimmt:

25	Mischung	VHR (2h UV-Bestrahlung) [%]
	M2 ohne Verbindung d. Formel II	96,0
	M2 + 0,53 Gew.-% PYGP-4-3	97,1
	M2 + 0,99 Gew.-% PYGP-4-3	97,5
	M2 + 1,51 Gew.-% PYGP-4-3	97,6
30	M2 + 1,98 Gew.-% PYGP-4-3	97,3

- 90 -

Beispiel 3

a) ohne Verbindung der Formel II: Mischung M3

5	CC-5-V	10,00	Klärpunkt [°C]:	+55
	PCH-53	30,00	n_e [589 nm; 20 °C]:	1,5545
	CCP-2F.F.F	15,00	n_o [589 nm; 20 °C]:	1,4837
	CCP-3F.F.F	15,00	Δn [589 nm; 20 °C]:	+0,0708
	CCP-5F.F.F	10,00	$\epsilon_{ }$ [1 kHz; 20 °C]:	6,8
	CCP-31	10,00	ϵ_{\perp} [1 kHz; 20 °C]:	3,0
10	CCG-V-F	10,00	$\Delta \epsilon$ [1 kHz; 20 °C]:	+3,8

b) mit Verbindung der Formel II:

Es wurden der obigen Mischung M3 20 Gew.-% PUQU-3-F (= Mischung M3A) und verschiedene Mengen einer Verbindung der Formel II zugesetzt und VHR nach 2 h UV-Bestrahlung bestimmt:

20	Mischung	VHR (2h UV-Bestrahlung) [%]
	M3A ohne Verbindung d. Formel II	94,2
	M3 + 0,5 Gew.-% PYGP-4-3	96,4
	M3 + 1,0 Gew.-% PYGP-4-3	96,4

Ferner wurde der spezifische Widerstand SR der Mischung M3A ohne und mit Zusatz einer Verbindung der Formel II in einer Glaszelle nach UV-Bestrahlung bestimmt:

30	Mischung	SR [$\Omega \cdot \text{cm}$] nach 0 h	SR [$\Omega \cdot \text{cm}$] nach 10 h	SR [$\Omega \cdot \text{cm}$] nach 50 h
	M3A ohne Verbindung d. Formel II	$3,5 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{10}$
	M3A + 0,5 Gew.-% PYGP-4-3	$1,0 \cdot 10^{14}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{12}$
	M3A + 1,0 Gew.-% PYGP-4-3	$1,0 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$
	M3A + 1,0 Gew.-% PGP-2-2	$1,3 \cdot 10^{14}$	$1,0 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{12}$
	M3A + 1,0 Gew.-% GGP-5-3	$2,5 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{12}$

35

Beispiel 4

a) ohne Verbindung der Formel II: Mischung M4

5	CCH-35	3,00	
	CC-3-V1	4,00	Klärpunkt [°C]: +84
	CCP-1F.F.F	10,00	n_e [589 nm; 20 °C]: 1,5672
	CCP-2F.F.F	8,00	n_o [589 nm; 20 °C]: 1,4745
	CCP-3F.F.F	9,00	Δn [589 nm; 20 °C]: +0,0927
10	CCP-2OCF3.F	12,00	$\epsilon_{ }$ [1 kHz; 20 °C]: 15,4
	CCP-2OCF3	8,00	ϵ_{\perp} [1 kHz; 20 °C]: 4,0
	CCP-3OCF3	8,00	$\Delta \epsilon$ [1 kHz; 20 °C]: +11,5
	CCP-4OCF3	5,00	γ_1 [mPa·s; 20 °C]: 132
	CCP-5OCF3	7,00	
15	PUQU-2-F	6,00	
	PUQU-3-F	9,50	
	CGU-2-F	3,50	
	CCGU-3-F	5,00	
	CBC-33	2,00	

b) mit Verbindung der Formel II:

Es wurden der obigen Mischung M4 verschiedene Mengen einer Verbindung der Formel II zugesetzt und VHR nach 2 h UV-Bestrahlung bestimmt:

Mischung	VHR (2h UV-Bestrahlung) [%]
M4 ohne Verbindung d. Formel II	95,8
M4 + 0,5 Gew.-% PYGP-4-3	96,6
M4 + 1,0 Gew.-% PYGP-4-3	97,2

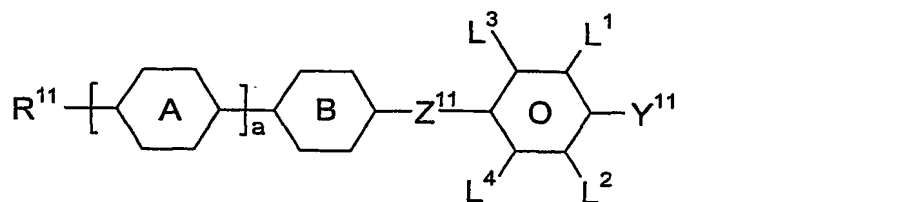
Ferner wurde der spezifische Widerstand SR der Mischung M4 ohne und mit Zusatz einer Verbindung der Formel II in einer Glaszelle nach UV-Bestrahlung bestimmt:

- 92 -

Mischung	SR [$\Omega \cdot \text{cm}$] nach 0 h	SR [$\Omega \cdot \text{cm}$] nach 10 h	SR [$\Omega \cdot \text{cm}$] nach 50 h
M4 ohne Verbindung d. Formel II	$1,0 \cdot 10^{14}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{10}$
M4 + 0,5 Gew.-% PYGP-4-3	$1,3 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{13}$
M4 + 1,0 Gew.-% PYGP-4-3	$2,0 \cdot 10^{14}$	$2,3 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{14}$

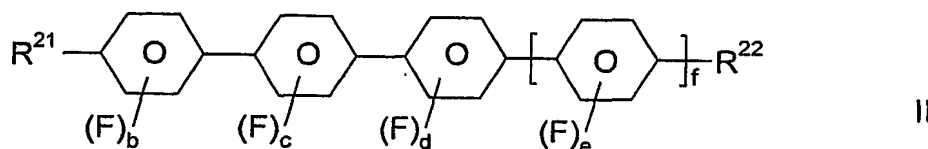
Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium umfassend
- wenigstens eine Verbindung der Formel I



und

- wenigstens eine Verbindung der Formel II



worin

L^1, L^2, L^3 und L^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten;

R^{11} H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

R^{21} und R^{22} jeweils unabhängig voneinander H, Cl, F, CN, SF_5 , SCN, NCS, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeuten, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen

- 94 -

jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

5 Y^{11} F, Cl, CN, SF_5 , SCN, NCS, halogener Alkylrest, halogener Alkenylrest, halogener Alkoxyrest oder halogener Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-Atomen bedeutet;

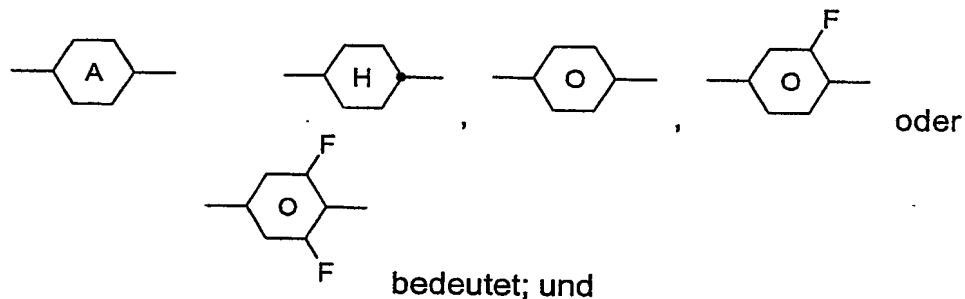
10 Z^{11} eine Einfachbindung, $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CH-$, $-CF=CF-$, $-C\equiv C-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CF_2O-$ oder $-OCF_2-$ bedeutet;

a und f unabhängig voneinander 0 oder 1 sind;

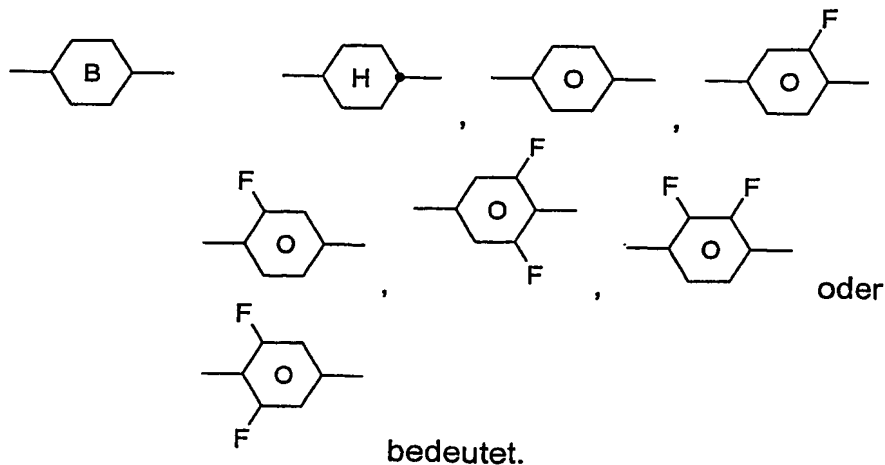
15

b, c, d und e jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind;

20



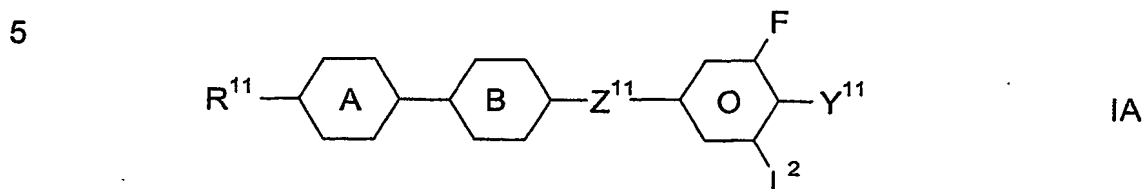
25



30

35

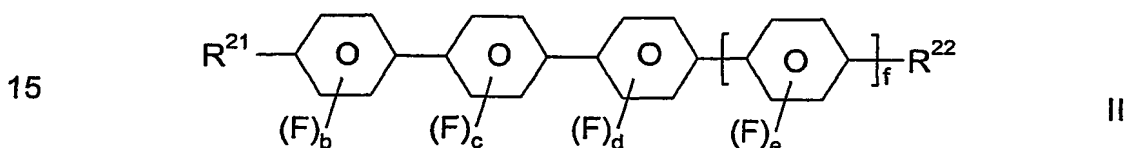
2. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 umfassend
- wenigstens eine Verbindung der Formel IA



10

und

- wenigstens eine Verbindung der Formel II



worin

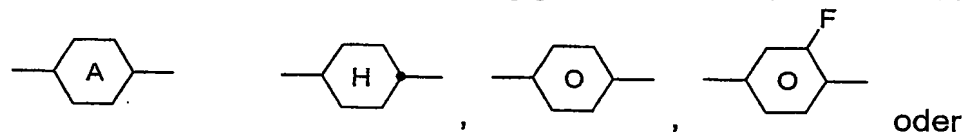
- 20 L^2 H oder F bedeutet;
 R^{11} H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$,
 25 $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;
 R^{21} und R^{22} jeweils unabhängig voneinander H, Cl, F, CN, SF_5 , SCN, NCS, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeuten, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$,
 30 $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;
 Y^{11} F, Cl, CN, SF_5 , SCN, NCS, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder
 35

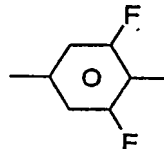
- 96 -

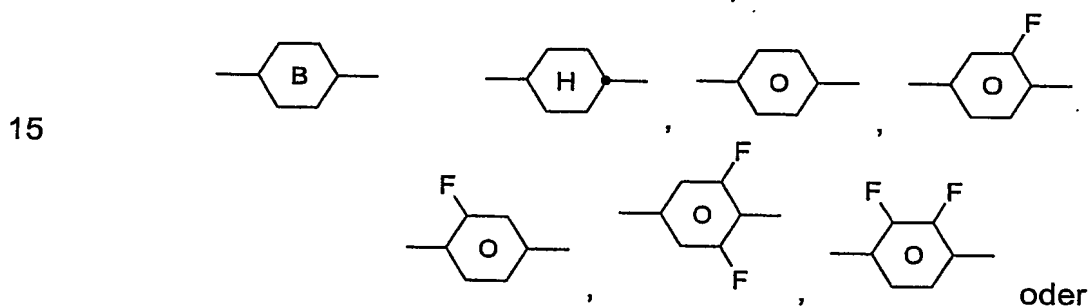
halogener Alkenyloxyrest mit jeweils bis zu 6 C-Atomen bedeutet;

Z^{11} eine Einfachbindung, -COO- oder -CF₂O- bedeutet;
f 0 oder 1 ist;

5 b, c, d und e jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind;



10  bedeutet; und



20  bedeutet.

25 3. Flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß f in Formel II 0 ist.

4. Flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß f in Formel II 1 ist.

30 5. Flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

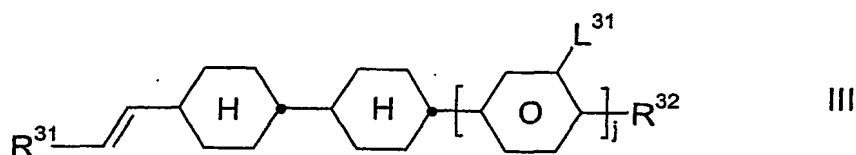
R^{11} und R^{21} unabhängig voneinander geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeuten; und

35 R^{22} Cl, F, CF₃ oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.

6. Flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß

Y^{11} F, Cl, CF_3 , $OCHF_2$ oder OCF_3 bedeutet.

7. Flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner eine Verbindung der Formel III umfaßt



worin

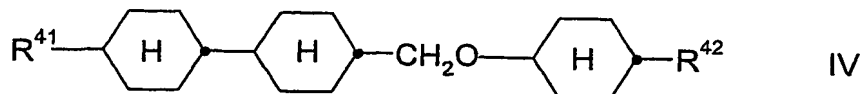
L^{31} H oder F ist;

R^{31} H, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

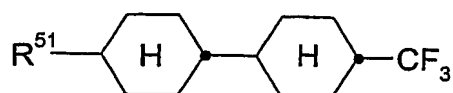
R^{32} H, F, Cl, einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind; und

j 0 oder 1 ist.

8. Flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner eine Verbindung der Formel IV und/oder V umfaßt



- 98 -



V

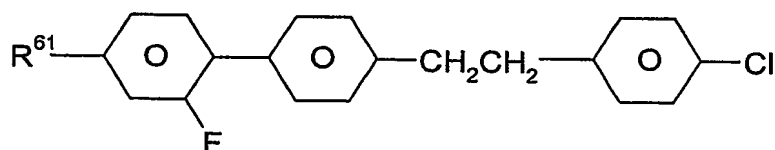
5

worin

R^{41} , R^{42} und R^{51} unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

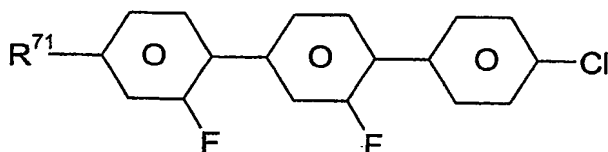
10

9. Flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner eine Verbindung der Formel VI und/oder VII und/oder VIII umfaßt



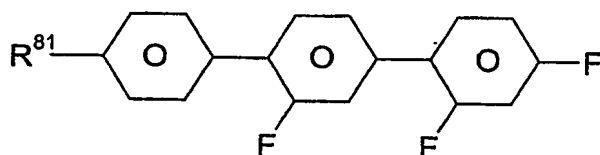
VI

15



VII

20



VIII

25

worin

R^{61} , R^{71} und R^{81} unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

30

10. Flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Verbindungen der Formel II im Gesamtgemisch 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% beträgt.

35

- 99 -

11. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10 für elektrooptische Zwecke.

5 12. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic ublication No
PCT 03/10680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K19/44 C09K19/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 52 831 A (MERCK PATENT GMBH) 25 July 2002 (2002-07-25) page 3 -page 5 page 12 -page 15 claims; example 4 ---	1-12
X	DE 101 28 017 A (MERCK PATENT GMBH) 14 March 2002 (2002-03-14) page 3 -page 12; claims; example 11 ---	1-12
X	EP 0 949 231 A (CHISSO CORP) 13 October 1999 (1999-10-13) page 12 -page 17 page 22; figure 5.21 claims; examples --- -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2004

Date of mailing of the international search report

11/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat
PCT us/10680

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 12751 A (MERCK PATENT GMBH) 22 February 2001 (2001-02-22) claims; examples ---	1-12
X	DE 199 19 348 A (MERCK PATENT GMBH) 4 November 1999 (1999-11-04) claims ---	1-12
X	EP 1 213 339 A (MERCK PATENT GMBH) 12 June 2002 (2002-06-12) page 4 -page 9; claims ---	1-12
X	WO 02 051963 A (MERCK PATENT GMBH) 4 July 2002 (2002-07-04) page 14 -page 19; claims; examples 18,27,29 ---	1-12
X	EP 0 832 955 A (CHISSO CORP) 1 April 1998 (1998-04-01) claims; examples ---	1-12
X	GB 2 296 253 A (MERCK PATENT GMBH) 26 June 1996 (1996-06-26) claims ---	1-12
X	DE 197 20 529 A (MERCK PATENT GMBH) 11 December 1997 (1997-12-11) claims ---	1,2
X	WO 90 09420 A (MERCK PATENT GMBH) 23 August 1990 (1990-08-23) page 9; claims; example A ---	1
X	US 5 342 544 A (NAITO TOMIJIRO ET AL) 30 August 1994 (1994-08-30) examples 7,8 ---	1
P,X	DE 102 04 607 A (MERCK PATENT GMBH) 7 August 2003 (2003-08-07) claims; example 1 ---	1-12
E	EP 1 352 944 A (CHISSO CORP) 15 October 2003 (2003-10-15) page 7 -page 25; claims ---	1-12
A	GB 2 240 778 A (MERCK PATENT GMBH) 14 August 1991 (1991-08-14) claims -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP03/10680

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10152831	A	25-07-2002	DE 10152831 A1	25-07-2002
DE 10128017	A	14-03-2002	DE 10032346 A1	17-01-2002
			DE 10128017 A1	14-03-2002
			JP 2002069452 A	08-03-2002
			US 2002038859 A1	04-04-2002
EP 0949231	A	13-10-1999	AU 5191798 A	22-06-1998
			EP 0949231 A1	13-10-1999
			US 6210603 B1	03-04-2001
			WO 9823564 A1	04-06-1998
			TW 482819 B	11-04-2002
WO 0112751	A	22-02-2001	AU 6276700 A	13-03-2001
			WO 0112751 A1	22-02-2001
			EP 1204715 A1	15-05-2002
			JP 2003507526 T	25-02-2003
DE 19919348	A	04-11-1999	DE 19919348 A1	04-11-1999
			JP 11349945 A	21-12-1999
			US 2003203129 A1	30-10-2003
			US 2002093004 A1	18-07-2002
			US 2002060311 A1	23-05-2002
			US 2002061368 A1	23-05-2002
			US 2003064172 A1	03-04-2003
EP 1213339	A	12-06-2002	DE 10060745 A1	13-06-2002
			AT 252627 T	15-11-2003
			DE 50100824 D1	27-11-2003
			EP 1213339 A1	12-06-2002
			JP 2002180050 A	26-06-2002
			US 2002119262 A1	29-08-2002
WO 02051963	A	04-07-2002	DE 10064995 A1	27-06-2002
			WO 02051963 A1	04-07-2002
EP 0832955	A	01-04-1998	JP 3216550 B2	09-10-2001
			JP 10095978 A	14-04-1998
			DE 69705789 D1	30-08-2001
			DE 69705789 T2	06-12-2001
			EP 0832955 A1	01-04-1998
			US 5874022 A	23-02-1999
GB 2296253	A	26-06-1996	JP 8283720 A	29-10-1996
			US 5948319 A	07-09-1999
DE 19720529	A	11-12-1997	DE 19720529 A1	11-12-1997
			JP 10060443 A	03-03-1998
WO 9009420	A	23-08-1990	CA 2027557 A1	18-08-1990
			DE 69024283 D1	01-02-1996
			WO 9009420 A1	23-08-1990
			EP 0413785 A1	27-02-1991
			JP 3504018 T	05-09-1991
US 5342544	A	30-08-1994	JP 3215465 B2	09-10-2001
			JP 6057252 A	01-03-1994
			JP 3076425 B2	14-08-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/JP03/10680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5342544	A	JP 5132671 A	28-05-1993
		EP 0539918 A1	05-05-1993
		DE 69219997 D1	03-07-1997
		DE 69219997 T2	11-09-1997
DE 10204607	A 07-08-2003	DE 10204607 A1	07-08-2003
		EP 1333082 A1	06-08-2003
		JP 2003261873 A	19-09-2003
		US 2003228426 A1	11-12-2003
EP 1352944	A 15-10-2003	JP 2003301178 A	21-10-2003
		EP 1352944 A1	15-10-2003
		US 2003222244 A1	04-12-2003
GB 2240778	A 14-08-1991	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT 03/10680

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K19/44 C09K19/46

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 52 831 A (MERCK PATENT GMBH) 25. Juli 2002 (2002-07-25) Seite 3 -Seite 5 Seite 12 -Seite 15 Ansprüche; Beispiel 4 ---	1-12
X	DE 101 28 017 A (MERCK PATENT GMBH) 14. März 2002 (2002-03-14) Seite 3 -Seite 12; Ansprüche; Beispiel 11 ---	1-12
X	EP 0 949 231 A (CHISSO CORP) 13. Oktober 1999 (1999-10-13) Seite 12 -Seite 17 Seite 22; Abbildung 5.21 Ansprüche; Beispiele --- -/-	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT u3/10680

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 12751 A (MERCK PATENT GMBH) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Ansprüche; Beispiele ----	1-12
X	DE 199 19 348 A (MERCK PATENT GMBH) 4. November 1999 (1999-11-04) Ansprüche ----	1-12
X	EP 1 213 339 A (MERCK PATENT GMBH) 12. Juni 2002 (2002-06-12) Seite 4 -Seite 9; Ansprüche ----	1-12
X	WO 02 051963 A (MERCK PATENT GMBH) 4. Juli 2002 (2002-07-04) Seite 14 -Seite 19; Ansprüche; Beispiele 18,27,29 ----	1-12
X	EP 0 832 955 A (CHISSO CORP) 1. April 1998 (1998-04-01) Ansprüche; Beispiele ----	1-12
X	GB 2 296 253 A (MERCK PATENT GMBH) 26. Juni 1996 (1996-06-26) Ansprüche ----	1-12
X	DE 197 20 529 A (MERCK PATENT GMBH) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) Ansprüche ----	1,2
X	WO 90 09420 A (MERCK PATENT GMBH) 23. August 1990 (1990-08-23) Seite 9; Ansprüche; Beispiel A ----	1
X	US 5 342 544 A (NAITO TOMIJIRO ET AL) 30. August 1994 (1994-08-30) Beispiele 7,8 ----	1
P,X	DE 102 04 607 A (MERCK PATENT GMBH) 7. August 2003 (2003-08-07) Ansprüche; Beispiel 1 ----	1-12
E	EP 1 352 944 A (CHISSO CORP) 15. Oktober 2003 (2003-10-15) Seite 7 -Seite 25; Ansprüche ----	1-12
A	GB 2 240 778 A (MERCK PATENT GMBH) 14. August 1991 (1991-08-14) Ansprüche -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International
PCT 10680

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10152831 A	25-07-2002	DE 10152831 A1	25-07-2002
DE 10128017 A	14-03-2002	DE 10032346 A1	17-01-2002
		DE 10128017 A1	14-03-2002
		JP 2002069452 A	08-03-2002
		US 2002038859 A1	04-04-2002
EP 0949231 A	13-10-1999	AU 5191798 A	22-06-1998
		EP 0949231 A1	13-10-1999
		US 6210603 B1	03-04-2001
		WO 9823564 A1	04-06-1998
		TW 482819 B	11-04-2002
WO 0112751 A	22-02-2001	AU 6276700 A	13-03-2001
		WO 0112751 A1	22-02-2001
		EP 1204715 A1	15-05-2002
		JP 2003507526 T	25-02-2003
DE 19919348 A	04-11-1999	DE 19919348 A1	04-11-1999
		JP 11349945 A	21-12-1999
		US 2003203129 A1	30-10-2003
		US 2002093004 A1	18-07-2002
		US 2002060311 A1	23-05-2002
		US 2002061368 A1	23-05-2002
		US 2003064172 A1	03-04-2003
EP 1213339 A	12-06-2002	DE 10060745 A1	13-06-2002
		AT 252627 T	15-11-2003
		DE 50100824 D1	27-11-2003
		EP 1213339 A1	12-06-2002
		JP 2002180050 A	26-06-2002
		US 2002119262 A1	29-08-2002
WO 02051963 A	04-07-2002	DE 10064995 A1	27-06-2002
		WO 02051963 A1	04-07-2002
EP 0832955 A	01-04-1998	JP 3216550 B2	09-10-2001
		JP 10095978 A	14-04-1998
		DE 69705789 D1	30-08-2001
		DE 69705789 T2	06-12-2001
		EP 0832955 A1	01-04-1998
		US 5874022 A	23-02-1999
GB 2296253 A	26-06-1996	JP 8283720 A	29-10-1996
		US 5948319 A	07-09-1999
DE 19720529 A	11-12-1997	DE 19720529 A1	11-12-1997
		JP 10060443 A	03-03-1998
WO 9009420 A	23-08-1990	CA 2027557 A1	18-08-1990
		DE 69024283 D1	01-02-1996
		WO 9009420 A1	23-08-1990
		EP 0413785 A1	27-02-1991
		JP 3504018 T	05-09-1991
US 5342544 A	30-08-1994	JP 3215465 B2	09-10-2001
		JP 6057252 A	01-03-1994
		JP 3076425 B2	14-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentsymbol

PCT/JP93/10680

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5342544 A		JP 5132671 A	28-05-1993
		EP 0539918 A1	05-05-1993
		DE 69219997 D1	03-07-1997
		DE 69219997 T2	11-09-1997
DE 10204607 A	07-08-2003	DE 10204607 A1	07-08-2003
		EP 1333082 A1	06-08-2003
		JP 2003261873 A	19-09-2003
		US 2003228426 A1	11-12-2003
EP 1352944 A	15-10-2003	JP 2003301178 A	21-10-2003
		EP 1352944 A1	15-10-2003
		US 2003222244 A1	04-12-2003
GB 2240778 A	14-08-1991	KEINE	